BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ZWEITES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1920—1929 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN UND BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER

NEUNTER BAND

ALS ERGÄNZUNG DES NEUNTEN BANDES DES HAUPTWERKES



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER-VERLAG
1949

FRIEDRICH RICHTER

unter Mitarbeit von

GÜNTHER AMMERLAHN

RUDOLF OSTERTAG

HILDEGARD BÄRMANN
MARGARETE BAUMANN
ERNA BEGER
ERNST BEHRLE
INGRID DELITZSCH
ANNELOTTE FRÖLICH

ILSE GAEDE
KARL GRIMM
URSULA JACOBSHAGEN
MARIA KOBEL
ELISABETH MATERNE
HANS RICHTER

Inhalt.

---

2. Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

IV. Carbonsäuren.

C. Tricarbonsäuren.

D. Tetracarbonsäuren.

Verzeichnis der Kürzungen für die Literatur-Quellen.

Kürzung	Titel
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie
Aarsskr. Veterin.-Landboh.	Kongelige Veterinaer- og Landbohøjskole: Aarsskrift
Abh. Ges. Wiss. Göttingen	Abhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse
Abh. Kenntnis Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Abh. preuß. Akad.	Abhandlungen der Preußischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse
Abh. sächs. Akad.	Abhandlungen der Mathematisch-physischen Klasse der Sächsischen Akademie der Wissenschaften
A. ch.	Annales de Chimie
Acta Acad. Abo.	Acta Academiae Aboensis, Ser. B: Mathematica et Physica
Acta chem. Szeged	Acta Litterarum ac Scientiarum Regiae Universitatis Hungaricae Francisco-Josephinae: Acta Chemica, Mineralogica et Physica. Szeged
Acta Comment. Univ. dorpat.	Acta et Commentationes Universitatis Dorpatensis
Acta latviens. Chem.	Acta Universitatis Latviensis, Chem. Serie
Acta Lit. Sci. Szeged, Sect. Med.	Acta Litterarum ac Scientiarum Regiae Universitatis Hungaricae Francisco-Josephinae, Sectio Medicorum. Szeged
Acta med. scand.	Acta Medica Scandinavica
Acta physicoch.	Acta Physicochimica U.R.S.S.
Acta phys. polon.	Acta Physica Polonica
Acta phytoch.	Acta Phytochimica, Tokyo
Acta Polon. pharm.	Acta Poloniae Pharmaceutica
Acta Sch. med. Univ. Kioto	Acta Scholae Medicinalis Universitatis Imperialis in Kioto
Acta Soc. Sci. fenn.	Acta Societatis Scientiarum Fennicae
Am.	American Chemical Journal
Am. Dyest. Rep.	American Dyestuff Reporter
Am. J. Bot.	American Journal of Botany
Am. J. Cancer	American Journal of Cancer
Am. J. Diseases Child.	American Journal of Diseases of Children
Am. J. Hyg.	American Journal of Hygiene
Am. J. med. Sci.	American Journal of the Medical Sciences
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Am. J. publ. Health	American Journal of Public Health
Am. J. Sci.	American Journal of Science
Am. Perfumer	American Perfumer and Essential Oil Review
Am. Petr. Inst. Quart.	American Petroleum Institute Quarterly
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Anal. Min. România	Analele Minelor din România. Annales des Mines de Roumanie
Analyst	Analyst. Cambridge
An. Asoc. quim. arg.	Anales de la Asociación Química Argentina
An. Farm. Bioquim.	Anales de Farmacia y Bioquímica. Buenos Aires
Ang. Ch.	Angewandte Chemie
Anilinokr. Promyšl.	Anilinokrasočnaja Promyšlennost' <russ.>
Ann. Acad. Sci. fenn.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. agron.	Annales Agronomiques
Ann. appl. Biol.	Annals of Applied Biology

Kürzung	Titel
Ann. Botany	Annals of Botany
Ann. Brass. Dist.	Annales de la Brasserie et de la Distillerie
Ann. Chim. anal.	Annales de Chimie Analytique
Ann. Chim. anal. appl.	Annales de Chimie Analytique et de Chimie Appliquée
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica Applicata
Ann. Chim. farm.	Annali di Chimica Farmaceutica (Beilage zu Farmacista Italiano)
Ann. Falsificat.	Annales des Falsifications
Ann. Fermentat.	Annales des Fermentations
Ann. Inst. Pasteur	Annales de l'Institut Pasteur
Ann. internal Med.	Annals of Internal Medicine. Philadelphia
Ann. Off. Combust. liq.	Annales de l'Office National des Combustibles Liquides
Ann. Phys.	Annalen der Physik
Ann. Physiol. Physicoch. biol.	Annales de Physiologie et de Physicochimie Biologique
Ann. Physique	Annales de Physique
Ann. Rep. Progr. Chem.	Annual Reports on the Progress of Chemistry
Ann. Sci. agron. franç. étr.	Annales de la Science Agronomique Française et Étrangère
Ann. scient. Univ. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Ann. Sci. nat. Bot.	Annales des Sciences Naturelles, Botanique
Ann. Soc. scient. Bruxelles	Annales de la Société Scientifique de Bruxelles
Ann. Sperim. agrar.	Annali della Sperimentazione Agraria
Ann. Surv. am. Chem.	Annual Survey of American Chemistry
Ann. Univ. fenn. Abo.	Annales Universitatis Fennicae Aboensis
Ann. Zymol.	Annales de Zymologie
An. Soc. cient. arg.	Anales de la Sociedad Científica Argentina
An. Soc. españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
An. Soc. quím. arg.	Anales de la Sociedad Química Argentina
Anz. Akad. Krakau	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
Anz. Akad. Wien	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
A. P.	Amerikanisches Patent
Apoth.-Ztg.	Apotheker-Zeitung
Ar.	Archiv der Pharmazie [und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft]
Arb. biol. Reichsanst.	Arbeiten aus der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft zu Berlin-Dahlem
Arb. dtsch. Landw.-Ges.	Arbeiten der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft
Arb. Gesundh.-Amt	Arbeiten aus dem Reichsgesundheits-Amte
Arb. med. Fak. Okayama	Arbeiten aus der Medizinischen Fakultät Okayama
Arch. biol. Nauk	Archiv Biologičeskich Nauk <russ.>. Archives des Sciences Biologiques
Arch. Dermatol.	Archiv für Dermatologie und Syphilis
Arch. Farmacol. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Fisiol.	Archivio di Fisiologia. Firenze
Arch. Gewerbe-Path.	Archiv für Gewerbepathologie und Gewerbehygiene
Arch. Hyg. Bakt.	Archiv für Hygiene und Bakteriologie
Arch. internal Med.	Archives of Internal Medicine. Chicago
Arch. int. Pharmacod.	Archives Internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie
Arch. int. Physiol.	Archives Internationales de Physiologie
Arch. Ist. biochim. ital.	Archivio dello Istituto Biochimico Italiano
Archiwum Chem. Farm.	Archiwum Chemji i Farmacji. Warschau
Arch. Kinderheilk.	Archiv für Kinderheilkunde
Arch. Math. Naturvid.	Archiv for Mathematik og Naturvidenskab
Arch. Mikrobiol.	Archiv für Mikrobiologie
Arch. mikrosk. Anat.	Archiv für Mikroskopische Anatomie
Arch. néerl. Physiol.	Archives Néerlandaises de Physiologie de l'Homme et des Animaux

Kürzung	Titel
Arch. néerl. Sci. exactes	Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles, Serie III A: Sciences Exactes
Arch. Path.	Archives of Pathology
Arch. Patol. Clin.	Archivio di Patologia e Clinica Medica
Arch. Pharm. Chemi	Archiv for Pharmaci og Chemi. Kopenhagen
Arch. Phys. biol.	Archives de Physique Biologique
Arch. Physiol.	Archiv für Anatomie und Physiologie
Arch. Rubbercult. Nederl.-Indië	Archief voor de Rubbercultuur in Nederlandsch-Indië
Arch. Schiffshyg.	Archiv für Schiffs- und Tropenhygiene
Arch. Sci. biol.	Archivio di Scienze Biologiche
Arch. Sci. phys. nat.	Archives des Sciences Physiques et Naturelles. Genf
Arch. Tierheilk.	Archiv für Wissenschaftliche und Praktische Tierheilkunde
Arch. Verdauungskr.	Archiv für Verdauungskrankheiten, Stoffwechselpathologie und Diätetik
Arh. Hem. Farm.	Arhiv za Hemiju i Farmaciju. Archives de Chimie et de Pharmacie. Zagreb
Arh. Hem. Tehn.	Arhiv za Hemiju i Tehnologiju. Archives de Chimie et de Technologie. Zagreb
Ark. Kemi	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Ar. Pth.	[NAUNYN-SCHMIEDEBERGS] Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie
Astrophys. J.	Astrophysical Journal
Atti Accad. Torino	Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Atti Congr. naz. Chim. ind.	Atti del Congresso Nazionale di Chimica Industriale
Atti Congr. naz. Chim. pura appl.	Atti del Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata
Atti Ist. veneto	Atti del Reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, Parte II: Scienze Matematiche e Naturali
Australas. J. Pharm.	Australasian Journal of Pharmacy. Melbourne
Austral. chem. Inst. J. Pr.	Australian Chemical Institute Journal and Proceedings
Austral. J. Biol. med. Sci.	Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science
Austral. Sci. Abstr.	Australian Science Abstracts
Avh. norske Vid.-Akad.	Avhandlinger utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, Matematisk-naturvidenskapelig Klasse
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Beitr. Physiol.	Beiträge zur Physiologie
Ber. dtsch. bot. Ges.	Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft
Ber. dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft
Ber. Forsch.-Inst. čsl. Zuckerind.	Bericht des Forschungsinstitutes der Čechoslovakischen Zuckerindustrie
Ber. Ges. Kohlentech.	Berichte der Gesellschaft für Kohlentechnik (Dortmund-Eving)
Ber. Ohara-Inst.	Berichte des Ohara-Instituts für Landwirtschaftliche Forschungen in Kurashiki, Provinz Okayama, Japan
Ber. Physiol.	Berichte über die gesamte Physiologie und Experimentelle Pharmakologie = Berichte über die gesamte Biologie, Abt. B
Ber. Roure-Bertrand	Wissenschaftliche und Industrielle Berichte von ROURE-BERTRAND Fils. Grasse
Ber. sächs. Akad.	Berichte über die Verhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Mathematisch-physische Klasse
Ber. Schimmel	Bericht von Schimmel & Co. Miltitz b. Leipzig über Ätherische Öle, Riechstoffe usw.
Ber. schweiz. bot. Ges.	Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft
Ber. wiss. Biol.	Berichte über die Wissenschaftliche Biologie = Berichte über die gesamte Biologie, Abt. A
Biochem. J.	Biochemical Journal

Kürzung	Titel
Biochimija	Biochimija ⟨russ.⟩. Biochimia
Biochim. Terap. sperim.	Biochimica e Terapia Sperimentale
Biol. Bl.	Biological Bulletin
Biol. Medd. danske Vid. Selsk.	Biologiske Meddelelser udgivne af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab
Biol. Rev. Cambridge	Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society
Biol. Ž.	Biologičeskij Žurnal ⟨russ.⟩ [Zeitschrift für Biologie. Journal de Biologie. Biologicheskij Zhurnal]
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
Bl. Acad. Belgique	Academie Royale de Belgique: Bulletins de la Classe des Sciences
Bl. Acad. Cracovie	Bulletin International de l'Academie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles. 1918
Bl. Acad. polon.	Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres, Classe des Sciences Mathematiques et Naturelles
Bl. Acad. yougosl.	Bulletin International de l'Académie Yougoslave des Sciences et des Beaux-Arts, Classe des Sciences Mathem. et Naturelles
Bl. agric. chem. Soc. Japan	Bulletin of the Agricultural Chemical Society of Japan
Bl. am. Inst. Mining Eng.	Bulletin of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers
Bl. am. phys. Soc.	Bulletin of the American Physical Society
Bl. Assoc. belge Chimistes	Bulletin de l'Association Belge des Chimistes
Bl. Assoc. Chimistes	Bulletin de l'Association des Chimistes. Paris
Bl. Assoc. Chimistes Sucr. Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de France et des Colonies
Bl. Assoc. Techniciens Pétr.	Bulletin de l'Association Française des Techniciens du Pétrole
Bl. biol. France Belg.	Bulletin Biologique de la France et de la Belgique
Bl. Biol. Méd. URSS	Bulletin de Biologie et de Médecine Expérimentale de l'URSS
Bl. Bur. Mines	Bureau of Mines: Bulletin. Washington
Bl. Bur. Plant Ind.	US. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Washington Bulletin
Bl. chem. Soc. Japan	Bulletin of the Chemical Society of Japan
Bl. imp. Inst.	Bulletin of the Imperial Institute. London
Bl. Inst. Fermentat. Gand	Bulletin de l'Association des Anciens Elèves de l'Institut Supérieur des Fermentations de Gand
Bl. Inst. Pin	Bulletin de l'Institut du Pin
Bl. Inst. Refrig.	Bulletin of the International Institute of Refrigeration
Bl. Jardin bot. Buit.	Bulletin du Jardin Botanique de Buitenzorg
Bl. Johns Hopkins Hosp.	Bulletin of the Johns Hopkins Hospital
Bl. Mat. grasses Marseille	Bulletin des Matières Grasses de l'Institut Colonial de Marseille
Bl. nation. Res. Coun.	Bulletin of the National Research Council
Bl. phys. chem. Res. Tokyo	Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research. Abstracts. Tokyo
Bl. Roure-Bertrand	Bulletin Scientifique et Industriel de la Maison Roure-Bertrand Fils de Grasse
Bl. Sci. pharmacol.	Bulletin des Sciences Pharmacologiques
Bl. Sect. scient. Acad. roum.	Bulletin de la Section Scientifique de l'Académie Roumaine
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Chim. biol.	Bulletin de la Société de Chimie Biologique
Bl. Soc. Chim. ind.	Bulletin de la Société de Chimie Industrielle
Bl. Soc. franç. Min.	Bulletin de la Société Française de Mineralogie
Bl. Soc. franç. Phot.	Bulletin de la Société Française de Photographie et de Cinématographie
Bl. Soc. ind. Mulh.	Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse
Bl. Soc. mycolog.	Bulletin de la Société Mycologique de France

Kürzung	Titel
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société des Naturalistes de Moscou [Bjulleten Moskovskogo Obščestva Ispytatelej Prirody <russ.>]
Bl. Soc. neuchâtel. Sci. nat.	Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Bl. Soc. roum. Phys.	Bulletin de la Société Roumaine de Physique
Bl. Soc. Sci. Poznań	Bulletin de la Société des Amis des Sciences de Poznań
Bl. Soc. vaud. Sci.	Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Bl. Trav. Pharm. Bordeaux	Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux
Bl. Wagner Inst. Sci. Philad.	Bulletin of the Wagner Free Institute of Science, Philadelphia
Bodenk. Pflanzenernähr.	Bodenkunde und Pflanzenernährung
Bol. Inst. Med. exp. Cáncer	Boletín del Instituto de Medicina Experimental para el Estudio y Tratamiento del Cáncer, Buenos Aires
Boll. Assoc. ital. Ind.	Bolletino dell' Associazione Italiana delle Industrie, dello Zucchero e dell'Alcool
Boll. chim.-farm.	Bolletino Chimico-farmaceutico
Boll. Soc. ital. Biol.	Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale
Boll. Soc. Natural. Napoli	Bollettino della Società dei Naturalisti in Napoli
Bot. Arch.	Botanisches Archiv
Bot. Gaz.	Botanical Gazette
Bot. Rev.	Botanical Review
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie
Brauer-Hopfen-Ztg.	Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung
Braunk.	Braunkohle
Bräuer-D'Ans	Fortschritte in der Anorganisch-chemischen Industrie ... Herausg. von A. BRÄUER u. J. D'ANS
Brennstoffch.	Brennstoff-Chemie
Brit. J. exp. Biol.	British Journal of Experimental Biology
Brit. J. exp. Path.	British Journal of Experimental Pathology
Brit. med. J.	British Medical Journal
Bulet.	Buletinul de Chimie Pură si Aplicată al Societății Române de Chimie
Bulet. Cluj	Buletinul Societății de Stiințe din Cluj
Bulet. Soc. chim. România	Buletinul Societății de Chimie din România
Bur. Stand. J. Res.	Bureau of Standards. Journal of Research
C.	Chemisches Zentralblatt
Canad. Chem. Met.	Canadian Chemistry and Metallurgy
Canad. J. Res.	Canadian Journal of Research
Caoutch. Guttap.	Caoutchouc et Guttapercha
Č. čsl. Lékárn.	Časopis Československého Lékárnictva
Cell. Ind. Tokyo	Cellulose Industry. Journal of the Cellulose Institute, Tokyo
Cellulosech.	Cellulosechemie
Cereal Chem.	Cereal Chemistry
Ceylon J. Sci.	Ceylon Journal of Science
Chaleur Ind.	Chaleur et Industrie
Ch. Apparatur	Chemische Apparatur
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts
Chem. Age London	Chemical Age. London
Chem. Age N.Y.	Chemical Age New York
Chem.-Analyst.	Chemist-Analyst
Chem. and Ind.	Chemistry and Industry
Chem. Bl. Chicago	Chemical Bulletin. Chicago
Chem. China	Chemistry (China)
Chem. Color Oil Rec.	Chemical, Color & Oil Record
Chemicals	Chemicals. New York
Chem. Listy	Chemické Listy pro Vědu a Průmysl. Prag
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. N.	Chemical News and Journal of Industrial Science

Kürzung	Titel
Chem. Obzor	Chemický Obzor. Prag
Chem. Record-Age	Chemical Record-Age
Chem. Res. spec. Rep.	Department of Scientific and Industrial Research; Chemical Research: Special Reports
Chem. Reviews	Chemical Reviews. Baltimore
Chem. Trade J.	Chemical Trade Journal and Chemical Engineer
Chem. Weekb.	Chemisch Weekblad
Ch. Fab.	Chemische Fabrik
Ch. I.	Chemische Industrie
Chim. et Ind.	Chimie et Industrie. Paris
Chim.-farm. Promyšl.	Chimiko-farmacevtičeskaja Promyšlennost' <russ.>
Chimica e Ind.	Chimica e L'Industria. Mailand
Chim. tverd. Topl.	Chimija Tverdogo Topliva <russ.>
Chin. J. Physiol.	Chinese Journal of Physiology
Ch. Rdsch. Mitteleur. Balkan	Chemische Rundschau für Mitteleuropa und den Balkan
Ch. Tech.	Chemische Technik
Ch. Umschau Fette	Chemische Umschau auf dem Gebiet der Fette, Öle, Wachse und Harze
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
Ch. Zelle Gewebe	Chemie der Zelle und Gewebe
Collect. Trav. chim. Tchécosl.	Collection des Travaux Chimiques de Tchécoslovaquie
Collegium	Collegium. Darmstadt
Colloid Symp. Mon.	Colloid Symposium Monograph
Comment. biol. Helsingfors	Societas Scientiarum Fennica: Commentationes Biologicae. Helsingfors
Comment. phys.-math. Helsingfors	Societas Scientiarum Fennica: Commentationes Physico-mathematicae. Helsingfors
Contrib. Boyce Thompson Inst.	Contributions from Boyce Thompson Institute
Contrib. Estudio Cienc. fís. La Plata	Universidad Nacional de la Plata: Contribución al Estudio de las Ciencias físicas y matemáticas
C. r.	Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences
C. r. Conf. int. Chim.	Comptes Rendus de la Conférence de l'Union Internationale de la Chimie
C. r. Congr. Chim. ind.	Congrès de Chimie Industrielle. Comptes Rendus
C. r. Doklady	Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.
C. r. Soc. Biol.	Comptes Rendus des Séances de la Société de Biologie
C. r. Soc. Phys. Genève	Compte rendu des Séances de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
C. r. Trav. Carlsberg	Comptes Rendus des Travaux du Laboratoire Carlsberg
Cuir tech.	Cuir Technique. Paris
Curr. Sci.	Current Science. Bangalore
Danske Vid. Selsk. Skr.	Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, Naturvidenskabelig og Mathematisk Afdeling
Dansk Tidskr. Farm.	Dansk Tidsskrift for Farmaci
Desinf.	Desinfektion. Berlin
Doklady Akad. S.S.S.R.	Doklady Akademii Nauk S.S.S.R. <russ.> [Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'Union des Républiques Soviétiques Socialistes]
Doklady ross. Akad.	Doklady Rossijskoj Akademii Nauk <russ.> [Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Russie]
D.R.P.	Deutsches Reichspatent
Dtsch. Apoth.-Ztg.	Deutsche Apotheker-Zeitung
Dtsch. Arch. klin. Med.	Deutsches Archiv für Klinische Medizin
Dtsch. Essigind.	Deutsche Essigindustrie
Dtsch. Färber-Ztg.	Deutsche Färber-Zeitung

Kürzung	Titel
Dtsch. med. Wschr.	Deutsche Medizinische Wochenschrift
Dtsch. Parf.-Ztg.	Deutsche Parfümeriezeitung
Dtsch. tierärztl. Wschr.	Deutsche tierärztliche Wochenschrift
Dtsch. Wollengew.	Deutsches Wollen-Gewerbe
Dtsch. Z. ger. Med.	Deutsche Zeitschrift für die gesamte Gerichtliche Medizin
Dtsch. Zuckerind.	Deutsche Zuckerindustrie. Berlin
Dublin J. med. Sci.	Dublin Journal of Medical Science
Dyer, Calico Printer	Dyer, Calico Printer, Bleacher, Finisher and Textile Review
Dyer, Text. Printer	Dyer, Textile Printer, Bleacher and Finisher
Electrotech. J.	Electrotechnical Journal. Tokyo
Endocrin.	Endocrinology. Boston, Mass.
Eng.	Engineering. London
Eng. Mining J.	Engineering and Mining Journal
Eng. Mining J.-Press	Engineering and Mining Journal-Press
Eng. Mining Wd.	Engineering and Mining World
E. P.	Englisches Patent
Enzymol.	Enzymologia. Holland
Erdöl Teer	Erdöl und Teer
Ergebn. Enzymf.	Ergebnisse der Enzymforschung
Ergebn. exakt. Naturwiss.	Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften
Ergebn. Physiol.	Ergebnisse der Physiologie, Biologischen Chemie und Experimentellen Pharmakologie
Ergebn. Vitamin-Hormonf.	Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung
Ernährg. Pfl.	Ernährung der Pflanze
Exp. Stat. Rec.	U. S. Department of Agriculture: Experiment Station Record
Farbe Lack	Farbe und Lack
Farben-Ztg.	Farben-Zeitung
Farmacista ital.	Farmacista Italiano
Farmac. Ž. Charkov	Farmacevtičeskij Žurnal. Charkov ⟨russ.⟩
Farm. i Farmakol.	Farmacija i Farmakologija ⟨russ.⟩
Faserst. Spinnpf.	Faserstoffe und Spinnpflanzen
Fermentf.	Fermentforschung
Fettch. Umschau	Fettchemische Umschau
Fette Seifen	Fette und Seifen
Finska Kemistsamf. Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden [Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja]
Fiziol. Ž.	Fiziologičeskij Žurnal S.S.S.R. ⟨russ.⟩ [Journal of Physiology of U.S.S.R.]
Flora	Flora oder Allgemeine Botanische Zeitung
Fol. endocrin. japon.	Folia Endocrinologica Japonica
Fol. med. Napoli	Folia Medica. Napoli
Fol. pharmacol. japon.	Folia Pharmacologica Japonica
Food Manuf.	Food Manufacture
Forh. norske Vidensk. Selsk.	Kongelige Norske Videnskabers Selskabs Forhandlinger
Forschg. Milchwirtsch. Molkereiw.	Forschungen auf dem Gebiete der Milchwirtschaft und des Molkereiwesens
Forschungsd.	Forschungsdienst
Fortsch. Ch. org. Naturst.	Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe
Fortsch. Ch. Phys.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Fortsch. Landw.	Fortschritte der Landwirtschaft. Wien
Fortsch. Med.	Fortschritte der Medizin. Berlin
Fortsch. Min.	Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie
Fortsch. Therap.	Fortschritte der Therapie
F. P.	Französisches Patent
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie ⟨begründet von FRESENIUS⟩

Kürzung	Titel
Frdl.	Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. Begonnen von P. FRIEDLÄNDER, fortgeführt von H. E. FIERZ-DAVID
Fruit Prod. J.	Fruit Products Journal
Fuel	Fuel in Science and Practice
Fukuoka Acta med.	Fukuoka Acta Medica
G.	Gazzetta Chimica Italiana
Gas J.	Gas Journal. London
Gas-Wasserfach	Gas- und Wasserfach
Geneesk. Tijdsch. Nederl.-Indië	Geneeskundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië
Gesundh.-Ing.	Gesundheitsingenieur
Giorn. Biol. appl.	Giornale di Biologia Applicata all Industria Chimica
Giorn. Biol. ind.	Giornale di Biologia Industriale, Agraria ed Alimentare
Giorn. Chim. ind. appl.	Giornale di Chimica Industriale ed Applicata
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Glasnik chem. Društva Jugosl.	Glasnik Chemiskog Društva Kral'evine Jugoslavije [Bulletin de la Société Chimique du Royaume de Yougoslavie]
Glückauf	Glückauf
Godišnik Univ. Sofia	Godišnik na Sofijskija Universitet [Annuaire de l'Université de Sofia; Faculté Physicomathématique]
Gummi-Ztg.	Gummi-Zeitung
H.	HOPPE-SEYLERS Zeitschrift für Physiologische Chemie
Halle Cuirs Spl.	La Halle aux Cuirs Supplément technique mensuel
Heil-Gewürz-Pfl.	Heil- und Gewürz-Pflanzen
Helv.	Helvetica Chimica Acta
Helv. phys. Acta	Helvetica Physica Acta
Het Gas	Het Gas Holland
Hvalrådets Skr.	Norske Videnskaps-Akademi i Oslo: Hvalrådets Skrifter. Scientific Results of Marine Biological Research
Ind. Chemist	Industrial Chemist and Chemical Manufacturer
Ind. chimica	L'Industria Chimica. Il Notiziario Chimico-industriale
Ind. chimique	L'Industrie Chimique
Ind. eng. Chem.	Industrial and Engineering Chemistry [Industrial Edition]
Ind. eng. Chem. Anal.	,, ,, ,, ,, Analytical Edition
Ind. eng. Chem. News	,, ,, ,, ,, News Edition
Indian Forest Rec.	Indian Forest Records
Indian J. med. Res.	Indian Journal of Medical Research
Indian J. Phys.	Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science
Indian med. Gaz.	Indian Medical Gazette
India Rubber J.	India Rubber Journal
Ind. saccarif. ital.	L'Industria Saccarifera Italiana
Ing. Chimiste	L'Ingénieur Chimiste. Brüssel
Ing. Vet.-Akad. Handl.	Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar
Iowa Coll. J.	Iowa State College Journal of Science
Ir. J. med. Sci.	Irish Journal of Medical Science
Iron Age	Iron Age
Izv. Akad. S.S.S.R.	Izvestija Akademii Nauk S.S.S.R. 〈russ.〉 [Bulletin de l'Académie des Sciences de l'U.S.S.R. Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles]
Izv. biol. Inst. Perm. Univ.	Izvestija Biologičeskogo Naučno-izsledovatel'skogo Instituta i Biologičeskoj Stancii pri Permskom Gosudarstvennom Universitete 〈russ.〉 [Bulletin de l'Institut des Recherches Biologiques et de la Station Biologique a l'Université de Perm]
Izv. imp. Akad. Petrog.	Izvestija Imperatorskoj Akademii Nauk 〈russ.〉 [Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences. Petrograd]

Kürzung	Titel
Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.	Izvestija Instituta Fiziko-chimičeskogo Analiza ⟨russ.⟩ [Annales de l'Institut d'Analyse Physico-chimique]
Izv. Inst. Platiny	Izvestija Instituta po Izučeniju Platiny ⟨russ.⟩ [Annales de l'Institut du Platine]
Izv. Ivanovo-Voznesensk. politech. Inst.	Izvestija Ivanovo-Voznesenskogo Politechničeskogo Instituta ⟨russ.⟩ [Bulletin de l'Institut Polytechnique à Ivanovo-Vosniesensk]
Izv. jugosl. Akad.	Jugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti u Zagrebu: Izvješča o Raspravama Mat.-prirodoslovnoga Razreda [Académie des Sciences et des Arts des Slaves de Sud de Zagreb: Bulletin des Travaux de la Classe Mathématique et Naturelle]
Izv. ross. Akad.	Izvestija Rossijskoj Akademii Nauk ⟨russ.⟩ [Bulletin de l'Académie des Sciences de Russie]
Izv. Sektora fiz.-chim. Anal.	Akademija Nauk S.S.S.R., Institut Obščej i Neorganičeskoj Chimii: Izvestija Sektora Fiziko-chimičeskogo Analiza ⟨russ.⟩ [Institut de Chimie Générale: Annales du Secteur d'Analyse Physico-chimique]
Izv. teplotech. Inst.	Izvestija Teplotechničeskogo Instituta ⟨russ.⟩
Izv. ural. politech. Inst.	Izvestija Uralskogo Politechničeskogo Instituta ⟨russ.⟩ [Annales de l'Institut Polytechnique de l'Oural
J.	⟨Liebig-Kopps⟩ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
J. agric. chem. Soc. Japan	Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan. Abstracts
J. agric. Res.	Journal of Agricultural Research
J. agric. Sci.	Journal of Agricultural Science
J. am. Leather Chem. Assoc.	Journal of the American Leather Chemists' Association
J. am. med. Assoc.	Journal of the American Medical Association
J. am. pharm. Assoc.	Journal of the American Pharmaceutical Association
Japan. J. Chem.	Japanese Journal of Chemistry
Japan. J. med. Sci.	Japanese Journal of Medical Sciences
Japan. J. Phys.	Japanese Journal of Physics
Japan med. Wd.	Japan Medical World
J. asiat. Soc. Bengal	Journal of the Asiatic Society of Bengal, Science
J. Assoc. agric. Chemists	Journal of the Association of Official Agricultural Chemists
J. Bacteriol.	Journal of Bacteriology. Baltimore
Jber. chem.-tech. Reichsanst.	Jahresbericht der Chemisch-technischen Reichsanstalt
Jber. Pharm.	Jahresbericht der Pharmazie
J. Biochem. Tokyo	Journal of Biochemistry. Japan
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry. Baltimore
J. Bioph. Tokyo	Journal of Biophysics. Tokyo
Jb. Radioakt. Elektr.	Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik
Jb. wiss. Bot.	Jahrbücher für Wissenschaftliche Botanik
J. Cancer Res.	Journal of Cancer Research
J. chem. Educ.	Journal of Chemical Education
J. chem. Eng. China	Journal of Chemical Engineering. China
J. Chemotherapy Therap.	Journal of Chemotherapy and Advanced Therapeutics
J. chem. Physics	Journal of Chemical Physics. New York
J. chem. Soc. Japan	Journal of the Chemical Society of Japan
J. Chim. phys.	Journal de Chimie Physique
J. chin. chem. Soc.	Journal of the Chinese Chemical Society
J. Coll. Agric. Univ. Tokyo	Journal of the College of Agriculture, Tokyo Imperial University
J.Coll.Eng.TokyoUniv.	Journal of the College of Engineering, Tokyo Imperial University
J.Coll.Sci.Univ.Tokyo	Journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo
J. Dairy Sci.	Journal of Dairy Science
J. Departm. Agric. Kyushu Univ.	Journal of the Department of Agriculture, Kyushu Imperial University
J. exp. Biol.	Journal of Experimental Biology

Kürzung	Titel
J. exp. Medicine	Journal of Experimental Medicine
J. Fabr. Sucre	Journal des Fabricants de Sucre
J. Fac. Eng. Tokyo Univ.	Journal of the Faculty of Engineering, Tokyo Imperial University
J. Fac. Sci. Hokkaido	Journal of the Faculty of Science, Hokkaido Imperial University
J. Fac. Sci. Univ. Tokyo	Journal of the Faculty of Science, Imperial University of Tokyo
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Fuel Soc. Japan	Journal of the Fuel Society of Japan
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und Verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung
J. gen. Physiol.	Journal of General Physiology. Baltimore
J. Hyg.	Journal of Hygiene. London
J. Immunol.	Journal of Immunology
J. ind. eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. ind. Hyg.	Journal of Industrial Hygiene and Toxicology
J. indian chem. Soc.	Journal of the Indian Chemical Society
J. indian chem. Soc. News	Journal of the Indian Chemical Society; Industrial and News Edition
J. indian Inst. Sci.	Journal of the Indian Institute of Science
J. infect. Diseases	Journal of Infectious Diseases
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Inst. Petr. Technol.	Journal of the Institution of Petroleum Technologists
J. Labor. clin. Med.	Journal of Laboratory and Clinical Medicine
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. makromol. Ch.	Journal für makromolekulare Chemie
J. Med. Bordeaux	Journal de Médecine de Bordeaux et du Sud-Ouest
J. metabol. Res.	Journal of Metabolic Research
J. Nutrit.	Journal of Nutrition
J. Oil Col. Chem. Assoc.	Journal of the Oil and Colour Chemists' Association
J. Oil Fat Ind.	Journal of Oil and Fat Industries
J. opt. Soc. Am.	Journal of the Optical Society of America
J. org. Chem.	Journal of Organic Chemistry
J. orient. Med.	Journal of Oriental Medicine
J. Path. Bact.	Journal of Pathology and Bacteriology
J. Pharmacol. exp. Therap.	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Als. Lorr.	Journal de Pharmacie d'Alsace et de Lorraine
J. Pharm. Belg.	Journal de Pharmacie de Belgique
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. pharm. Soc. Japan	Journal of the Pharmaceutical Society of Japan
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry. Baltimore
J. Physiol.	Journal of Physiology. London
J. Physiol. Path.	Journal de Physiologie et de Pathologie Générale
J. Phys. Rad.	Journal de Physique et le Radium. Paris
J. Phys. théor. appl.	Journal de Physique Théorique et Appliquée. Paris
J. pr.	Journal für Praktische Chemie
J. Pr. Soc. N. S. Wales	Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales
J. Pr. Soc. west. Australia	Journal and Proceedings of the Royal Society of Western Australia
J. Res. Bur. Stand.	Journal of Research of the National Bureau of Standards
J. Rheol.	Journal of Rheology
J. roy. tech. Coll.	Journal of the Royal Technical College. Glasgow
J. Sci. Assoc. Vizianagaram	Journal of the Science Association, Maharajah's College. Vizianagaram
J. Sci. Hiroshima	Journal of Science of the Hiroshima University, Series A
J. Soc. automot. Eng.	Journal of the Society of Automotive Engineers
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry
J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.	Journal of the Society of Chemical Industry, Japan. Supplemental Binding
J. Soc. Dyers Col.	Journal of the Society of Dyers and Colourists
J. Soc. west. Australia	Journal of the Royal Society of Western Australia

Kürzung	Titel
J. Textile Inst.	Journal of Textile Institute. Manchester
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie oder der Physiologischen und Pathologischen Chemie
J. Tokyo chem. Soc.	Journal of the Tokyo Chemical Society
J. Univ. Bombay	Journal of the University of Bombay
J. Urol. Baltim.	Journal of Urology. Baltimore
J. Urol. méd.	Journal d'Urologie Médicale et Chirurgicale. Paris
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kali	Kali, verwandte Salze und Erdöl
Kansas Univ. Sci. Bl.	Kansas University Science Bulletin
Kaučuk Rez.	Kaučuk i Rezina ⟨russ.⟩ [Caoutchouc and Rubber]
Kautschuk	Kautschuk. Berlin
Kimya Ann.	Kimya Annali ⟨türk.⟩ [Annales de Chimie]
Kis. Közlem.	Kisérletügyi Közlemények [Mitteilungen der Landwirtschaftlichen Versuchsstationen Ungarns]
Klepzigs Textil-Z.	Klepzigs Textil-Zeitschrift
Klin. Wschr.	Klinische Wochenschrift
Koks i Chim.	Koks i Chimija ⟨russ.⟩
Kō. Kwa. Za.	Kōgyō Kwagaku Zasshi ⟨japan.⟩ [Zeitschrift der Gesellschaft für Chemische Industrie]
Koll. Beih.	Kolloid-Beihefte (Ergänzungshefte zur Kolloid-Zeitschrift)
Koll.-Z.	Kolloid-Zeitschrift
Koll. Žurnal	Kolloidnyj Žurnal ⟨russ.⟩
Kunstsd.	Kunstseide
Kunstsd. Zellw.	Kunstseide und Zellwolle
Kunstst.	Kunststoffe
Labor. Praktika	Laboratornaja Praktika ⟨russ.⟩ [La Pratique du Laboratoire]
La Nature	La Nature. Paris
Lancet	Lancet. London
Landolt-Börnst.	LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL: Physikalisch-Chemische Tabellen. 5. Aufl.
Landw. Jb.	Landwirtschaftliche Jahrbücher
Landw. Jb. Schweiz	Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz
Le Cancer	Le Cancer. Brüssel
Leipz. Monatschr. Textilind.	Leipziger Monatschrift für Textil-Industrie
Listy cukrovar.	Listy Cukrovarnické. Prag
Lotos	Lotos. Naturwissenschaftliche Zeitschrift. Prag
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
M.	Monatshefte für Chemie
Mag. chem. Folyóirat	Magyar Chemiai Folyóirat
Mag. gyógysz. Társ. Ért.	Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje [Berichte der Ungarischen Pharmazeutischen Gesellschaft]
Manufact. Chemist J.	Manufacturing Chemist and Pharmaceutical, Cosmetic and Photographic Trade Journal
Maslob. žir. Delo	Maslobojno-žirovoe Delo ⟨russ.⟩
Math.-fys. Medd. danske Vid. Selsk.	Mathematisk-fysiske Meddelelser udgivne af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab
Mat. természettud. Értesitö	Matematikai és Természettudományi Értesitö. A Magyar Tudományos Akadémia III. Osztályának Folyóirata [Mathematischer u. Naturwissenschaftlicher Anzeiger d. Ungarischen Akademie der Wissenschaften]
Med. Ch. I. G.	Medizin und Chemie. Abhandlungen aus den Medizinisch-chemischen Forschungsstätten der I. G. Farbenindustrie AG.
Medd. Carlsberg	Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet
Medd. Ing. Vet. Akad.	Ingeniörs Vetenskaps Akademien: Meddelanden
Medd. Vet.-Akad. Nobelinst.	Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut

Kürzung	Titel
Meded. Rijksinst. pharmacoth. Onderzoek	Mededeelingen van het Rijks-Instituut voor Pharmacotherapeutisch Onderzoek
Med. Klinik	Medizinische Klinik
Med. Welt	Medizinische Welt. Berlin
Melliand Textilb.	MELLIAND Textilberichte
Mém. Acad. Belg. 8⁰	Académie Royale de Belgique, Classe des Sciences: Mémoires. Collection in —8⁰
Mém. Acad. Inst. France	Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France
Mem. Accad. Ital.	Reale Accademia d'Italia: Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Mem. Accad. Lincei	Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei: Memorie delle Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Mem. Coll. Agric. Kyoto	Memoirs of the College of Agriculture, Kyoto Imp. University, Chemical Series
Mem. Coll. Eng. Kyoto	Memoirs of the College of Engineering, Kyoto Imperial University
Mem. Coll. Sci. Kyoto	Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University
Mém. Poud.	Mémorial des Poudres
Mem. Pr. Manchester Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Mem. Ryojun Coll. Eng.	Memoirs of the Ryojun College of Engineering
Mercks Jber.	E. MERCKS Jahresbericht über Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie
Metal Ind. London	Metal Industry. London
Metall Erz	Metall und Erz
Mikroch.	Mikrochemie. Wien
Mikroch. Acta	Mikrochimica Acta
Milchwirtsch. Forsch.	Milchwirtschaftliche Forschungen
Milchwirtsch. Zbl.	Milchwirtschaftliches Zentralblatt
Militärw. tech. Mitt. Wien	Militärwissenschaftliche und Technische Mitteilungen. Wien
Mining Met.	Mining and Metallurgy
Min. Mag.	Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society
Min. petrogr. Mitt.	Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie, Abt. B: Mineralogische und Petrographische Mitteilungen
Min. Yearb. Bur. Mines	US Bureau of Mines: Minerals Yearbook
Mitt. Braunk.-Forschg. Berl.	Mitteilungen der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin
Mitt. dtsch. Materialpr.-Anst.	Mitteilungen der Deutschen Materialprüfungsanstalten
Mitt. Kaliforsch.-Anst.	Mitteilungen der Kaliforschungsanstalt
Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Mitt. Materialpr. Berl.	Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt
Mitt. med. Ges. Okayama	Mitteilungen der Medizinischen Gesellschaft zu Okayama
Mod. Plastics	Modern Plastics
Monatbull. Schw. Gas-Wasserf.	Monatsbulletin des Schweizerischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern
Monath. Seide Kunstsd.	Monatshefte für Seide und Kunstseide
Monatschr. Kinderheilk.	Monatsschrift für Kinderheilkunde
Monatschr. Textilind.	Monatschrift für Textil-Industrie
Monit. Prod. chim.	Moniteur des Produits Chimiques
Monit. scient.	Moniteur Scientifique du Docteur Quesneville
Monthly Bl. agric. Sci.	Monthly Bulletin of Agricultural Science and Practice
Münch. med. Wschr.	Münchener Medizinische Wochenschrift
Nachr. Akad. Göttingen	Nachrichten von der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse

Kürzung	Titel
Nachr. Ges. Wiss. Göttingen	Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse
Nation. Cent. Univ. Sci. Rep.	National Central University Science Reports. Nanking
Nation. Petr. News	National Petroleum News
Nature	Nature. London
Naturwiss.	Naturwissenschaften
Natuurw. Tijdsch.	Natuurwetenschappelijk Tijdschrift
N. Cim.	Nuovo Cimento
Nederl. Tijdsch. Geneesk.	Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde
Nederl. Tijdsch. Natuurk.	Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde
Neft. Chozjajstvo	Neftjanoe Chozjajstvo ⟨russ.⟩
Nitrocell.	Nitrocellulose
Norsk geol. Tidskr.	Norsk Geologisk Tidsskrift
Nouv. Chim.	Nouvelles de la Chimie
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar, A: Matematik och Naturvetenskap
Öle, Fette, Wachse	Öle, Fette, Wachse, Seife, Kosmetik
Öl-Fett-Ind	Öl- und Fettindustrie. Wien
Öl-Fett-Ztg.	Allgemeine Öl- und Fettzeitung
Öl Kohle	Öl und Kohle
Öst. bot. Z.	Österreichische Botanische Zeitschrift
Öst. Chemiker-Ztg.	Österreichische Chemiker-Zeitung
Öst.-ung. Z. Zuckerind. Landw.	Österreichisch-Ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft
Oil Fat Ind.	Oil and Fat Industries
Oil Gas J.	Oil and Gas Journal
Oil Soap	Oil and Soap
Oklahoma agric. Exp. Stat. Bl.	Oklahoma Agricultural Experiment Station: Bulletin
Org. Synth.	Organic Syntheses, New York.
Paper Trade J.	Paper Trade Journal
Papierf.	Papier-Fabrikant
Parf. France	Parfums de France
Parf. mod.	Parfumerie Moderne
Parfümeur Augsb.	Parfümeur. Beiblatt zur Seifensieder-Zeitung. Augsburg
Parf.-Ztg. Wien	Parfümerie-Zeitung. Wien
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle für Deutschland
Perfum. essent. Oil Rec.	Perfumery and Essential Oil Record
Period Min.	Periodico di Mineralogia
Petr.	Petroleum. Berlin
Petr. Age	Petroleum Age
Petr. Mag.	Petroleum Magazine. Chicago
Petr. Technol.	Petroleum Technology
Petr. Times	Petroleum Times
Pflügers Arch. Physiol.	PFLÜGERS Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere
Pharmacia	Pharmacia. Reval
Pharm. Acta Helv.	Pharmaceutica Acta Helvetiae
Pharm. Ber.	Pharmazeutische Berichte. Leverkusen, I. G.
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal
Pharm. Monath.	Pharmazeutische Monatshefte
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Pharm. Presse	Pharmazeutische Presse
Pharm. Tijdschr. Nederl.-Indië	Pharmaceutisch Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië
Pharm. Weekb.	Pharmaceutisch Weekblad

Kürzung	Titel
Pharm. Ztg.	Pharmazeutische Zeitung
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie
Philippine J. Sci.	Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	Philosophical Magazine
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Phot. Ind.	Photographische Industrie
Phot. J.	Photographic Journal
Phot. Korresp.	Photographische Korrespondenz
Physica	Physica. Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde
Phys. Rev.	Physical Review
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift. Leipzig
Phys. Z. Sowjet.	Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion
Physiol. Rev.	Physiological Reviews. Baltimore
Planta	Planta. Archiv für Wissenschaftliche Botanik = Zeitschrift für Wissenschaftliche Biologie, Abt. E
Plant Physiol.	Plant Physiology
Policl. Sez. prat.	Policlinico, Sezione Pratica. Rom
Pr. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy. Tokyo
Prace Komisji lekar. Poznań	Poznańskie Towarzystwo Przyjaciól Nauk: Prace Komisji Lekarskiej
Pr. Akad. Amsterdam	Proceedings Koninklijke Nederlandsche Akademie van Wetenschappen
Prakt. Desinf.	Praktischer Desinfektor
Pr. am. Acad. Arts Sci.	Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences
Pr. Cambridge phil. Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society. London
Pr. Durham phil. Soc.	Proceedings of the University of Durham Philosophical Society
Pr. Indiana Acad.	Proceedings of the Indiana Academy of Science
Pr. indian Acad.	Proceedings of the Indian Academy of Sciences
Pr. indian Assoc. Cult. Sci.	Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science
Pr. indian Sci. Congr.	Proceedings of the Indian Science Congress
Pr. irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy
Pr. Leeds phil. lit. Soc.	Proceedings of the Leeds Philosophical and Literary Society, Scientific Section
Pr. nation. Acad. India	Proceedings of the National Academy of Sciences, India
Pr. nation. Acad. USA.	Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America
Promyšl. org. Chim.	Promyšlennost' Organičeskoj Chimii <russ.>
Protopl.	Protoplasma
Pr. phys.-math. Soc. Japan	Proceedings of the Physico-mathematical Society of Japan
Pr. phys. Soc. London	Proceedings of the Physical Society, London
Pr. roy. canad. Inst.	Proceedings of the Royal Canadian Institute
Pr. roy. Inst. Gr. Britain	Proceedings of the Royal Institution of Great Britain
Pr. roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society. London
Pr. roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Pr. roy. Soc. Med.	Proceedings of the Royal Society of Medicine
Pr. roy. Soc. Queensland	Proceedings of the Royal Society of Queensland
Pr. Soc. biol. Chemists India	Proceedings of the Society of Biological Chemists (India)
Pr. Soc. exp. Biol. Med.	Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine
Przeg. chem.	Przegląd Chemiczny
Przem. chem.	Przemysł Chemiczny
Publ. Carnegie Inst.	Carnegie Institution of Washington: Publications
Publ. Health Rep.	U. S. Public Health Service: Public Health Reports
Quart. J. exp. Physiol.	Quarterly Journal of Experimental Physiology
Quart. J. Pharm. Pharmacol.	Quarterly Journal of Pharmacy and Pharmacology
Quím. Ind.	Química e Industria

Kürzung	Titel
R.	Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas
R. A. L.	Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali: Rendiconti
Rasāyanam	Rasāyanam (Journal for the Progress of Chemical Science)
Rass. Clin. Terap.	Rassegna di Clinica, Terapia e Scienze Affini
Rayon Rec.	Rayon Record
Rayon Textile Monthly	Rayon Textile Monthly
Rec. Trav. bot. néerl.	Recueil des Travaux Botaniques Néerlandais
Rend. Accad. Sci. fis. Napoli	Rendiconto dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche, Napoli
Rend. Fac. Sci. Cagliari	Rendiconti del Seminario della Facoltà di Scienze della R. Università di Cagliari
Rend. Ist. lomb.	Rendiconti dell' Istituto Lombardo di Scienze e Lettere
Rev. brasil. Chim.	Revista Brasileira de Chimica
Rev. Chim. ind.	Revue de Chimie Industrielle
Rev. Chim. ind. Monit. scient.	Revue de Chimie Industrielle et Le Moniteur Scientifique Quesneville Réunis
Rev. Chim. pura appl.	Revista de Chimica Pura e Applicada. Porto
Rev. Fac. Cienc. quim.	Revista de la Facultad de Ciencias Químicas, La Plata
Rev. Fac. Sci. Istanbul	Revue de la Faculté des Sciences de l'Université d'Istanbul
Rev. gén. Bot.	Revue Générale de Botanique
Rev. gén. Caoutch.	Revue Générale du Caoutchouc
Rev. gén. Colloïdes	Revue Générale des Colloïdes
Rev. gén. Mat. col.	Revue Générale des Matières Colorantes
Rev. gén. Mat. plast.	Revue Générale des Matières Plastiques
Rev. gén. Sci. pures appl.	Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées
Rev. Marques, Parf. France	Revue des Marques. Parfums de France
Rev. med. Suisse rom.	Revue Médicale de la Suisse Romande
Rev. Parf.	Revue de la Parfumerie et des Industries s'y rattachant
Rev. phys. Chem. Japan	Review of Physical Chemistry of Japan
Rev. Prod. chim.	Revue des Produits Chimiques
Rev. Quim. Farm.	Revista de Química e Farmacia. Rio de Janeiro
Rev. scient.	Revue Scientifique
Ric. scient. Progr. techn. Econ. naz.	Ricerca Scientifica ed il Progresso Tecnico nell'Economia Nazionale
Riechstoffind.	Riechstoffindustrie und Kosmetik
Rinascenza med.	Rinascenza Medica. Napoli
Riv. ital. Essence Prof.	Rivista Italiana delle Essence e Profumi
Roczniki Chem.	Roczniki Chemji [Annales Societatis Chimicae Polonorum]
Roczniki Farm.	Roczniki Farmacji
Roczniki Nauk roln.	Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych. [Polish Agricultural and Forest Annual]
Rubber Chem. Technol.	Rubber Chemistry and Technology
Russ. fiziol. Ž.	Russkij Fiziologičeskij Žurnal ⟨russ.⟩ [Russian Physiological Journal]
Sachar	Sachar ⟨russ.⟩ [Sugar]
Sammlg. Vergiftungsf.	[FÜHNER-WIELANDS] Sammlung von Vergiftungsfällen
Sber. Akad. Wien	Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
Sber. bayr. Akad.	Sitzungsberichte der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
Sber. Ges. Naturwiss. Marburg	Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg
Sber. Heidelb. Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
Sber. naturf. Ges. Rostock	Sitzungsberichte und Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Rostock
Sber. phys.-med. Ges. Würzburg	Sitzungsberichte der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg

Kürzung	Titel
Sber. preuß. Akad.	Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften, Berlin, Physikalisch-mathematische Klasse
Sborník čsl. Akad. zeměd.	Sborník Československé Akademie Zemědělské [Annalen der Tschechoslowakischen Akademie der Landwirtschaft]
Schmerz	Schmerz, Narkose, Anästhesie
Schultz Tab.	GUSTAV SCHULTZ: Farbstofftabellen. 7. Aufl. von LUDWIG LEHMANN
Schweiz. Apoth.-Ztg.	Schweizerische Apotheker-Zeitung
Schweiz. Arch. Neurol. Psychiat.	Schweizer Archiv für Neurologie und Psychiatrie
Schweiz. med. Wschr.	Schweizerische Medizinische Wochenschrift
Schweiz. P.	Schweizer Patent
Schweiz. Wschr. Ch. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie
Sci.	Science. New York
Sci. Culture	Science and Culture. Calcutta
Scient. J. roy. Coll. Sci.	Scientific Journal of the Royal College of Science. London
Scient. Pap. Bur. Stand.	Scientific Papers of the Bureau of Standards. Washington
Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.	Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research. Tokyo
Scient. Pr. roy. Dublin Soc.	Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society
Sci. pharm.	Scientia Pharmaceutica (Beilage zu Pharmazeutische Presse). Wien
Sci. Rep. Inst. infect. Diseases	Scientific Reports from the Government Institute for Infectious Diseases. Tokyo
Sci. Rep. Tôhoku Univ.	Science Reports of the Tôhoku Imperial University
Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku	Science Reports of the Tokyo Bunrika Daigaku (Tokyo University of Literature and Science)
Seide	Seide. Krefeld
Seife	Seife. Wien
Seifens.-Ztg.	Seifensieder-Zeitung
Silk J.	Silk Journal
Silk J. Rayon Wd.	Silk Journal and Rayon World
Silk Rayon	Silk & Rayon
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Soc.	Journal of the Chemical Society. London
Soil Sci.	Soil Science. Baltimore
Sov. Sachar	Sovetskij Sachar ⟨russ.⟩
Sperim.	Sperimentale. Archivio di Biologia Normale e Patologica
Spisy lék. Fak. Mas. Univ.	Spisy Lékařské Fakulty Masarykovy University, Brno [Publications de la Faculté de Médecine]
Spisy přírodov. Karl. Univ.	Spisy vydávané Přírodovědeckou Fakultou Karlovy University [Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Charles. Praha]
Spisy přírodov. Mas. Univ.	Spisy vydávané Přírodovědeckou Fakultou Masarykovy University [Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk. Brno]
Sprawozd. Chemji Higjeny	Sprawozdania z Prac Dzialu Chemji Państwowego Zakładu Higjeny [Bulletin des Travaux du Département de Chimie de l'Institut d'Hygiéne d'État. Warschau]
Sprawozd. Inst. farm.	Sprawozdania z Prac Państwowego Instytutu Farmaceutycznego [Bulletin des Travaux de l'Institut Pharmaceutique d'Etat]
Sprawozd. Tow. fizycz.	Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego [Comptes Rendus des Séances de la Société Polonaise de Physique]
Stahl Eisen	Stahl und Eisen
Staz. sperim. agrar. ital.	Stazione Sperimentali Agrarie Italiane
Südd. Apoth.-Ztg.	Süddeutsche Apotheker-Zeitung
Suomen Kem.	Suomen Kemistilehti [Acta Chemica Fennica]
Svensk farm. Tidskr.	Svensk Farmaceutisk Tidskrift
Svensk kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Sv. Vet.-Akad. Handl.	Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar

Kürzung	Titel
Tabač. Promyšl.	Tabačnaja Promyšlennost' SSSR <russ.>
Tech. Bl. N. Y. State agric. Exp. Station	New York State Agricultural Experiment Station: Technical Bulletin
Tech. Bl. Oklahoma agric. exp. Station	Oklahoma Agricultural and Mechanical College; Agricultural Experiment Station: Technical Bulletin
Technol. Rep. Tôhoku Univ.	Technology Reports of the Tôhoku Imperial University
Tech. Pap. Bur. Mines	US Bureau of Mines: Technical Papers. Washington
Teintex	Teintex. Paris
Tekn. Tidskr.	Teknisk Tidskrift. Stockholm
Terapevt. Arch.	Terapevtičeskij Archiv <russ.>
Textile Colorist	Textile Colorist. New York
Textile Forschg.	Textile Forschung
Textile Wd.	Textile World. New York
Therap. Gegenw.	Therapie der Gegenwart
Tidskr. Kjemi Bergv.	Tidsskrift för Kjemi og Bergvesen
Tierernähr.	Tierernährung. Leipzig
Tôhoku J. exp. Med.	Tôhoku Journal of Experimental Medicine
Trans. am. electroch. Soc.	Transactions of the American Electrochemical Society
Trans. electroch. Soc.	Transactions of the Electrochemical Society. New York
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society
Trans. Inst. Rubber Ind.	Transactions of the Institution of the Rubber Industry
Trans. Kansas Acad.	Transactions of the Kansas Academy of Science
Trans. opt. Soc.	Transactions of the Optical Society. London
Trans. Pr. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New Zealand Institute
Trans. roy. Soc. Canada	Transactions of the Royal Society of Canada
Trans. roy. Soc. Edinb.	Transactions of the Royal Society of Edinburgh
Trans. roy. Soc. New Zealand	Transactions and Proceedings of the Royal Society of New Zealand
Trans. roy. Soc. S. Africa	Transactions of the Royal Society of South Africa
Trudy chim.-farm. Inst.	Naučno-techničeskij Otdel V.S.N.Ch.: Trudy Naučnogo Chimiko-farmacevtičeskogo Instituta <russ.> [Transactions of the Scientific Chemical-pharmaceutical Institute]
Trudy Inst. č. chim. Reakt.	Naučno-techničeskij Otdel V.S.N.Ch.: Trudy Instituta Čistych Chimičeskich Reaktivov <russ.> [Transactions of the Institute for Pure Reagents]
Trudy Inst. prikl. Chim.	Naučno-techničeskoe Upravlenie V.S.N.Ch.: Trudy Gosudarstvennogo Instituta Prikladnoj Chimii <russ.> [Transactions of the State Institute of Applied Chemistry]
Trudy jubil. Mendeleev. S.	Trudy Jubilejnogo Mendeleevskogo S-ezda <russ.> [Travaux du Congrès Mendeleev]
Trudy Mendeleev. S.	Trudy Vsesojuznogo Mendeleevskogo S-ezda po Teoretičeskoj i Prikladnoj Chimii
Trudy sibirsk. sel'sko-choz. Akad.	Trudy Sibirskoj Sel'skochozjajstvennoj Akademii <russ.> [Transactions of the Siberian Akademy of Agriculture and Forestry]
Trudy vitamin. Inst.	Trudy Vsesojuznogo Naučno-issledovatel'skogo Vitaminnogo Instituta Narkompiščeproma S.S.S.R. <russ.> [Proceedings of the Scientific Institute for Vitamin Research of the People's Commissariat for Food Industry of the U.S.S.R.]
Ukr. biochem. Ž.	Ukraïnškij Biochemičnij Žurnal <ukr.> [Ukrainian Biochemical Journal]
Ukr. chemič. Ž.	Ukraïnškij Chemičnij Žurnal, Naukova Častina <ukr.> [Journal Chimique de l'Ukraïne, Partie Scientifique]
Umschau	Umschau in Wissenschaft und Technik
Univ. Kansas Sci. Bl.	University of Kansas Science Bulletin
Univ. Philippines Sci. Bl.	University of the Philippine Natural and Applied Science Bulletin

Kürzung	Titel
Uppsala Läkaref. Förh.	Uppsala Läkareförening Förhandlingar
Uspechi Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija G:] Uspechi Chimii 〈russ.〉
Uspechi Fiz.	Uspechi Fizičeskich Nauk 〈russ.〉
Verh. Akad. Amsterdam	Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Natuurkunde. Amsterdam
Verh. dtsch. phys. Ges.	Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
Verh. Ges. dtsch. Naturf.	Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte
Verh. naturf. Ges. Basel	Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel
Verh. phys.-med. Ges. Würzburg	Verhandlungen der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg
Veröff. wiss. Zentrallab. Agfa	Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung — Agfa — der I. G.
Versl. Akad. Amsterdam	Verslag van de Gewone Vergadering der Afdeeling Natuurkunde, Nederlandsche Akademie van Wetenschappen [Bis 1924 Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam: Verslagen . . .]
Versl. Meded. Akad. Amsterdam	Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Letterkunde. Amsterdam
Věstník čes. Spol. Nauk	Věstník České Společnosti Nauk. Sitzungsberichte der Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
Virch. Arch. path. Anat.	[VIRCHOWS] Archiv für Pathologische Anatomie und Physiologie und für Klinische Medizin
Vjschr. naturf. Ges. Zürich	Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich
Vrač. Dělo	Vračebnoe Dělo 〈russ.〉
Wasser Gas	Wasser und Gas
Wiadom. farm.	Wiadomości Farmaceutyczne
Wien. klin. Wschr.	Wiener Klinische Wochenschrift
Wien. med. Wschr.	Wiener Medizinische Wochenschrift
Wien. pharm. Wschr.	Wiener Pharmazeutische Wochenschrift
Wiss. Ind.	Wissenschaft und Industrie
Wiss. Mitt. öst. Heilmittelst.	Wissenschaftliche Mitteilungen der Österreichischen Heilmittelstelle
Wiss. Veröff. Siemens	Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken
Wochbl. Papierf.	Wochenblatt für Papierfabrikation
Wschr. Brau.	Wochenschrift für Brauerei
Z.	Zeitschrift für Chemie
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für Angewandte Chemie
Z. angew. Entomol.	Zeitschrift für Angewandte Entomologie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie
Zavod. Labor.	Zavodskaja Laboratorija 〈russ.〉
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie, München
Zbl. Agrikulturch.	BIEDERMANNS Zentralblatt für Agrikulturchemie und rationellen Landwirtschaftsbetrieb
Zbl. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten
Zbl. Gewerbehyg.	Zentralblatt für Gewerbehygiene und Unfallverhütung
Zbl. Gynäkol.	Zentralblatt für Gynäkologie
Zbl. inn. Med.	Zentralblatt für Innere Medizin. Leipzig
Zbl. Min.	Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie
Zbl. Physiol.	Zentralblatt für Physiologie
Zbl. Zuckerind.	Centralblatt für die Zuckerindustrie
Z. Bot.	Zeitschrift für Botanik
Z. Brauw.	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen
Ž. chim. Promyšl.	Žurnal Chimičeskoj Promyšlennosti 〈russ.〉
Z. dtsch. Öl-Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie

Kürzung	Titel
Ž. ėksp. Biol.	Žurnal ėksperimental'noj Biologii i Mediciny ⟨russ.⟩
Ž. ėksp. teor. Fiz.	[Fizičeskij Žurnal, A:] Žurnal Ėksperimental'noj i Teoretičeskoj Fiziki ⟨russ.⟩
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie
Zellst. Pap.	Zellstoff und Papier
Z. exp. Med.	Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin
Ž. fiz. Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija V:] Žurnal Fizičeskoj Chimii ⟨russ.⟩ [Journal of Physical Chemistry]
Z. Hyg. Inf.-Kr.	Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten
Z. Immunitätsf. Therap.	Zeitschrift für Immunitätsforschung und Experimentelle Therapie
Z. Kälteind.	Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie
Z. Kinderheilk.	Zeitschrift für Kinderheilkunde
Z. klin. Med.	Zeitschrift für Klinische Medizin
Z. Kr.	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie
Z. Kr. Ref.	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie; Referatenteil
Z. Kr. Strukturber.	Zeitschrift für Kristallographie; Strukturbericht
Z. Krebsf.	Zeitschrift für Krebsforschung
Z. med. Ch.	Zeitschrift für Medizinische Chemie
Z. Mühlenw.	Zeitschrift für das gesamte Mühlenwesen
Z. Naturwiss.	Zeitschrift für die gesamte Naturwissenschaft
Ž. obšč. Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija A:] Žurnal Obščej Chimii ⟨russ.⟩ [Journal of General Chemistry]
Z. öst. Apoth.-Verein	Zeitschrift des Allgemeinen Österreichischen Apotheker-Vereines
Z. Pflanzenernähr.	Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde
Z. Phys.	Zeitschrift für Physik
Z. phys.-chem. Materialf.	Zeitschrift für Physikalisch-chemische Materialforschung. Prag
Z. Pilzk.	Zeitschrift für Pilzkunde
Ž. prikl. Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija B:] Žurnal Prikladnoj Chimii ⟨russ.⟩ [Journal of Applied Chemistry]
Ž. prikl. Fiz.	Žurnal Prikladnoj Fiziki ⟨russ.⟩ Journal of Applied Physics
Ž. rezin. Promyšl.	Žurnal Rezinovoj Promyšlennosti ⟨russ.⟩ [Journal of the Rubber Industry (U.S.S.R.)]
Ž. sach. Promyšl.	Žurnal Sacharnoj Promyšlennosti ⟨russ.⟩
Z. Schieß-Sprengstoffw.	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Spiritusind.	Zeitschrift für Spiritusindustrie
Z. tech. Biol.	Zeitschrift für Technische Biologie
Ž. tech. Fiz.	[Fizičeskij Žurnal, B:] Žurnal Techničeskoj Fiziki ⟨russ.⟩
Z. tech. Phys.	Zeitschrift für Technische Physik
Z. Textilind.	Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie
Z. Tierernähr.	Zeitschrift für Tierernährung und Futtermittelkunde
Z. Tierzüchtg.	Zeitschrift für Tierzüchtung und Züchtungsbiologie
Z. Unters. Lebensm.	Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel
Z. Unters. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel
Z. Verein dtsch. Zuckerind.	Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie
Z. Vitaminf.	Zeitschrift für Vitaminforschung. Bern
Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind.	Zeitschrift der Wirtschaftsgruppe Zuckerindustrie
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für Wissenschaftliche Mikroskopie und für Mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für Wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie
Zymol. Chim. Coll.	Zymologica Chimica dei Colloidi e degli Zuccheri
Z. Zuckerind. Böhm.	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen
Z. Zuckerind. Čsl.	Zeitschrift für die Zuckerindustrie der Čechoslowakischen Republik
Ж.	Žurnal Russkogo Fiziko-chimičeskogo Obščestva ⟨russ.⟩. Časť Chimičeskaja (= Chem. Teil)

Zeittafel für die wichtigsten Zeitschriften.

	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913
A.	314—319	320—325	326—329	330—337	338—343	344—350	351—357	358—363	364—371	372—377	378—385	386—394	395—401
A. ch.	[7] 22—24	25—27	28—30	[8] 1—3	4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	22—24	25—27	28—30
Am.	25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39. 40	41. 42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50
Am. Soc.	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Ann. Phys.	[4] 4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	22—24	25—27	28—30	31—33	34—36	37—39	40—42
Ar.	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251
B.	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
Biochem. J.						1	2	3	4		5	6	7
Bio. Z.						1	2—6	7—14	15—22	23—29	30—37	38—47	48—57
Bl.	[3] 25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	[4] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14
Chem. N.	83. 84	85. 86	87. 88	89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99. 100	101. 102	103. 104	105. 106	107. 108
Ch. Z.	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
C. r.	132. 133	134. 135	136. 137	138. 139	140. 141	142. 143	144. 145	146. 147	148. 149	150. 151	152. 153	154. 155	156. 157
Fr.	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
G.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
H.	31—33	34—36	37—39	40—42	43—46	47—49	50—53	54—57	58—63	64—69	70—75	76—82	83—88
J. ind. eng. Chem.									1	2	3	4	5
J. biol. Chem.						1	2. 3	4	5. 6	7	8. 9	10—12	13—16
J. Chim. phys.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
J. Pharm. Chim.	[6] 13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	[7] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8
J. phys. Chem.	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
J. pr.	[2] 63. 64	65. 66	67. 68	69. 70	71. 72	73. 74	75. 76	77. 78	79. 80	81. 82	83. 84	85. 86	87. 88
J. Soc. chem. Ind.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
M.	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Ph. Ch.	36—38	39—41	42—46	47—49	50—53	54—56	57—60	61—64	65—69	70—74	75—77	78—80	81—85
Phys. Rev.	[1] 12. 13	14. 15	16. 17	18. 19	20. 21	22. 23	24. 25	26. 27	28. 29	30. 31	32. 33	34. 35	[2] 1. 2
Pr. roy. Soc. [A]	67. 68	69. 70	71	72. 73	74—76	77	78. 79	80. 81	82	83	84. 85	86. 87	88
R.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
R. A. L.	[5] 10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Soc.	79. 80	81. 82	83. 84	85. 86	87. 88	89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99. 100	101. 102	103. 104
Z. ang. Ch.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Z. anorg. Ch	26—28	29—32	33—37	38—42	43—47	48—51	52—55	56—60	61—64	65—68	69—72	73—78	79—83
Z. El. Ch.	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Z. Kr.	34	35. 36	37	38. 39	40	41	42. 43	44. 45	46	47	48. 49	50	51. 52
Ж.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45

	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926
A.	402—406	407—410	411	412. 413	414—417	418. 419	420. 421	422—425	426—429	430—434	435—440	441—445	446—450
A. ch.	[9] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[10] 1. 2	3. 4	5. 6
Am. Soc.	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Ann. Phys.	[4] 43—45	46—48	49—51	52—54	55—57	58—60	61—63	64—66	67—69	70—72	73—75	76—78	79—81
Ann. Physique . . .	[9] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[10] 1. 2	3. 4	5. 6
Ar.	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	1924	1925	1926
B.	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
Biochem. J.	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Bio. Z.	58—67	68—71	72—77	78—84	85—92	93—100	101—112	113—125	126—133	134—143	144—154	155—166	167—179
Bl.	[4] 15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39. 40
Chem. N.	109. 110	111. 112	113. 114	115. 116	117	118. 119	120. 121	122. 123	124. 125	126. 127	128. 129	130. 131	132. 133
Ch. Z.	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
C. r.	158. 159	160. 161	162. 163	164. 165	166. 167	168. 169	170. 171	172. 173	174. 175	176. 177	178. 179	180. 181	182. 183
Fr.	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62. 63	64	65. 66	67—69
G.	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
H.	89—92	93—95	96. 97	98—100	101—103	104—107	108—111	112—117	118—123	124—131	132—141	142—150	151—161
Helv.					1	2	3	4	5	6	7	8	9
J. ind. eng. Chem.	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
J. biol. Chem.	17—19	20—23	24—28	29—32	33—36	37—40	41—44	45—49	50—54	55—57	58—61	62—66	67—71
J. Chim. phys.	12	13	14	15	16	17	18	19		20	21	22	23
J. Pharm. Chim. . .	[7] 9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	[8] 1. 2	3. 4
J. phys. Chem. . . .	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
J. pr.	[2] 89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99	100	101—103	104. 105	106	107. 108	109—111	112—114
J. Soc. chem. Ind.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
M.	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
Ph. Ch.	86—88	89. 90	91		92	93	94—96	97—99	100—102	103—107	108—113	114—118	119—124
Phys. Rev.	[2] 3. 4.	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28
Pr. roy. Soc. [A] . .	89. 90	91	92	93	94	95	96. 97	98. 99	100. 101	102—104	105. 106	107—109	110—112
R.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
R. A. L.	[5] 23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	[6] 1. 2	3. 4
Soc.	105. 106	107. 108	109. 110	111. 112	113. 114	115. 116	117. 118	119. 120	121. 122	123. 124	125. 126	127. 128	1926
Z. ang. Ch.	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Z. anorg. Ch.	84—89	90—93	94—98	99—101	102—104	105—108	109—114	115—119	120—125	126—131	132—141	142—149	150—158
Z. El. Ch.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Z. Kr.	53	54					55		56	57. 58	59. 60	61. 62	63. 64
Ж.	46	47	48	49		51	50. 52	53			54. 55	56. 57	58

	1927	1928	1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938	1939
A.	451—459	460—467	468—476	477—484	485—491	492—499	500—507	508—514	515—520	521—526	527—532	533—536	537—542
A. ch.	[10] 7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[11] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11
Am. Soc.	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
Ang. Ch.	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
Ann. Phys.	[4] 82—84	85—87	[5] 1—3	4—7	8—11	12—15	16—18	19—21	22—24	25—27	28—30	31—33	34—36
Ann. Physique	[10] 7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[11] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11
B.	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Biochem. J.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Bio. Z.	180—191	192—203	204—216	217—229	230—243	244—256	257—267	268—274	275—282	283—288	289—294	295—299	300—302
Bl.	[4] 41. 42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50	51. 52	53. 54	[5] 1	2	3	4	5	6
Chem. N.	134. 135	136. 137	138. 139	140. 141	142. 143	144. 145							
Ch. Z.	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
C. r.	184. 185	186. 187	188. 189	190. 191	192. 193	194. 195	196. 197	198. 199	200. 201	202. 203	204. 205	206. 207	208. 209
Fr.	70—72	73—75	76—78	79—82	83—86	87—90	91—95	96—99	100—103	104—107	108—110	111—114	115—117
G.	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
H.	162—172	173—179	180—185	186—193	194—203	204—213	214—222	223—230	231—237	238—244	245—250	251—256	257—261
Helv.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Ind. eng. Chem.	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
J. biol. Chem.	72—75	76—80	81—84	85—89	90—93	94—98	99—103	104—107	108—111	112—116	117—121	122—126	127—131
J. Chim. phys.	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
J. Pharm. Chim.	[8] 5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30
J. phys. Chem.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
J. pr.	[2] 115—117	118. 119	120—123	124—128	129—131	132—135	136—138	139—141	142. 143	144—146	147—149	150. 151	152. 153
J. Soc. chem. Ind.	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
M.	48	49. 50	51—54	55. 56	57. 58	59—61	62	63. 64	65. 66	67—69	70	71	72
Ph. Ch. [A]	125—130	131—139	140—145	146—151	152—157	158—162	163—167	168—171	172—174	175—177	178—180	181. 182	183—185
Ph. Ch. [B]		1	2—6	7—10	11—14	15—19	20—23	24—27	28—30	31—34	35—37	38—41	42—44
Phys. Rev.	[2] 29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39—42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50	51. 52	53. 54	55. 56
Pr. roy. Soc. [A]	113—116	117—121	122—125	126—129	130—133	134—138	139—142	143—147	148—152	153—157	158—163	164—168	169—173
R.	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
R. A. L.	[6] 5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. [7] 1
Z. anorg. Ch.	159—167	168—176	177—184	185—194	195—202	203—209	210—215	216—220	221—225	226—229	230—234	235—239	240—242
Z. El. Ch.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
Z. Kr.	65	66—68	69—71	72—75	76—80	81—83	84—86	87—89	90—92	93—95	96. 97	98. 99	100—102
Ж.	59	60	61	62									
Ž. obšč. Chim.					1	2	3	4	5	6	7	8	9

Weitere Abkürzungen.

Abkürzung	Bedeutung
absol.	= absolut
ac.	= alicyclisch
äther.	= ätherisch
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation
akt.	= aktiv
alkal.	= alkalisch
alkoh.	= alkoholisch
ang.	= angular
Anm.	= Anmerkung
ar.	= aromatisch
asymm.	= asymmetrisch
At.-Gew.	= Atomgewicht
B.	= Bildung
Bac.	= Bacillus
Bact.	= Bacterium
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik
ber.	= berechnet
bzw.	= beziehungsweise
ca.	= circa
D	= Dichte
D_4^{20}	= Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	= Darstellung
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante
ΔF	= Freie Energie
ΔG	= Freie Enthalpie
E	= Erstarrungspunkt
Einw.	= Einwirkung
EMK	= Elektromotorische Kraft
Ergw.	= Ergänzungswerk
F	= Schmelzpunkt
gem.-	= geminal-
Hptw.	= Hauptwerk
inakt.	= inaktiv
k (k_s, k_b)	= elektrolytische Dissoziationskonstanten, bei Ampholyten Dissoziationskonstanten nach der klassischen Theorie
K (K_S, K_B)	= elektrolytische Dissoziationskonstanten von Ampholyten nach der Zwitterionentheorie
konz.	= konzentriert
korr.	= korrigiert
Kp	= Siedepunkt
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	= linear
m- (als Stellungsbezeichnung)	= meta-
m- (als Konzentrationsangabe)	= molar
Min.	= Minute
Mitarb.	= Mitarbeiter
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
ms-	= meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
o-	= ortho-
opt.-akt.	= optisch-aktiv
p-	= para-
pa_H	= negativer Logarithmus der H-Ionen-Aktivität
prim.	= primär
Priv.-Mitt.	= Privatmitteilung
racem.	= racemisch
RV	= Reduktionsvermögen
S.	= Seite
s.	= siehe
s. a.	= siehe auch
s. o.	= siehe oben
s. u.	= siehe unten
sek.	= sekundär
spezif.	= spezifisch
Spl.	= Supplement
Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
stdg.	= stündig
symm.	= symmetrisch
Syst. Nr.	= System-Nummer
Temp.	= Temperatur
tert.	= tertiär
Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
V.	= Vorkommen
verd.	= verdünnt
vgl. a.	= vergleiche auch
vic.	= vicinal
Vol.	= Volumen
wäßr.	= wäßrig
Zers.	= Zersetzung

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ρ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
μ	=	10^{-3} mm
$m\mu$	=	10^{-6} mm
Å	=	10^{-8} cm
l	=	Liter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
γ	=	μg (10^{-6} g)
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
°	=	Grad Celsius
°K	=	Grad Kelvin (Grad der absoluten Skala)
cal	=	Grammkalorie (kleine Kalorie)
kcal	=	Kilogrammkalorie (große Kalorie)
dyn	=	gcm/sec^2
megadyn	=	10^6 dyn
bar	=	dyn/cm^2 (jetzt 10^6 dyn/cm^2)
Torr	=	1/760 Atm. (phys.)
Atm. (phys.)	≈	760 mm Hg/cm^2
V	=	Volt
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
Joule	=	Joule
D	=	Debye (10^{-18} el. st. e. × cm)

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk und die Ergänzungswerke.

1. Es bedeutet H Hauptwerk, E I Ergänzungswerk I, E II Ergänzungswerk II. Die Bandzahlen sind in arabischen Ziffern wiedergegeben und durch Fettdruck kenntlich gemacht.

2. In den Seitenüberschriften sind in Fettdruck die Seiten des Hauptwerks angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des II. Ergänzungswerks befindlichen Ergänzungen gehören.

3. Berichtigungen zum Hauptwerk oder Ergänzungswerk I sind kursiv gedruckt.

ZWEITE ABTEILUNG

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN

(Fortsetzung)

IV. Carbonsäuren.

A. Monocarbonsäuren.

1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_4H_6O_2$.

Cyclopropancarbonsäure, Trimethylencarbonsäure $C_4H_6O_2$ = H_2C / H_2C >CH·CO_2H (H 4; E I 3). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Vinylcyclopropan mit 2%iger Permanganat-Lösung bei 0—5° (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **55**, 2724). Aus Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) durch Destillation unter vermindertem Druck (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* **44**, 413), durch Erhitzen mit Nitrobenzol oder Cymol oder besser durch allmähliches Erhitzen mit Naphthalin auf 200° (SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1133). — *Darst.* Man erwärmt γ-Chlor-butyronitril mit gepulvertem Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd auf 100° und vervollständigt die Verseifung des entstandenen Nitrils durch Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser und weiteres Erwärmen (MCCLOSKEY, COLEMAN, *Org. Synth.* **24** [1944], 36). — F: 18,1° (BRUYLANTS, STASSENS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **7**, 704; *C.* **1922** I, 1229). Kp: 184—186° (J., Sc.); Kp_{764}: 181,8—182° (BR., ST.); Kp_{748}: 178—180° (DE., Do., *B.* **56**, 2201); Kp_{683}: 175—176,4° (ADVANI, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **6**, 54; *C.* **1923** III, 997); Kp_{75}: 117—118°; Kp_{26}: 94—95° (McC., C.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 486,1 kcal/Mol (BR., ST.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Hexan: BR., CASTILLE, *Bl. Soc. chim. Belg.* **34**, 264, 272; *C.* **1926** I, 1962. Schmelzdiagramm des binären Systems mit Wasser und Viscosität von Gemischen mit Wasser (Nachweis einer Verbindung mit 1 H_2O): BR., ST., *Bl. Acad. Belgique* [5] **7**, 716; *C.* **1922** I, 1229. — Gibt bei der Elektrolyse an Platinelektroden in zur Hälfte neutralisierter wäßriger Lösung geringe Mengen Cyclopropancarbonsäureallylester und andere Produkte (FICHTER, REEB, *Helv.* **6**, 451, 452), in Kaliumcarbonat und Kaliumdicarbonat enthaltender wäßriger Lösung Allylalkohol, Propylen und Acrolein (DEMJANOW, Ж. **61**, 1862; *C.* **1930** I, 3297). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: ADVANI, SUDBOROUGH; BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] **8**, 93; *C.* **1926** I, 80. — Hydrat $C_4H_6O_2+H_2O$ s. o. — $NH_4C_4H_5O_2$. Voluminöser Niederschlag (aus Äther). F: 115° (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* **44**, 414). Sehr leicht löslich in Wasser und in nahezu wasserfreiem Alkohol. — $KC_4H_5O_2+4^1/_2H_2O$. Krystalle (FICHTER, REEB, *Helv.* **6**, 450). — $AgC_4H_5O_2$. Wird bei ca. 120° blaßgelb, bei 170° tiefbraun (J., Sc.). Ist bei Gegenwart geringer Mengen Säure, Ammoniak oder Ammoniumsalz sehr leicht löslich in Wasser.

Allylester $C_7H_{10}O_2 = C_3H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von Cyclopropancarbonsäure in zur Hälfte neutralisierter wäßriger Lösung an Platinelektroden unter Eiskühlung (FICHTER, REEB, *Helv.* **6**, 452). Neben anderen Produkten aus dem Silbersalz der Cyclopropancarbonsäure und Allylchlorid im Rohr bei 100° (F., R., *Helv.* **6**, 454). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 154—155°; Kp_{13}: 57°.

Phenylester $C_{10}H_{10}O_2 = C_3H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem Phenol auf 100—140° (SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1133). — Flüssigkeit von schwachem fruchtartigem Geruch. Erstarrt bei —15° nicht. Kp_{13}: 117—118°. — Liefert bei 72-stdg. Erhitzen auf 360° in Stickstoffatmosphäre Cyclopropancarbonsäure, Phenol und andere Produkte.

Anhydrid $C_8H_{10}O_3 = C_3H_5\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C_3H_5$. *B.* Beim Kochen von Cyclopropancarbonsäure mit Acetanhydrid (FICHTER, REEB, *Helv.* **6**, 457). — Öl. Erstarrt in Kohlendioxyd-Äther-Gemisch zu Nadeln. Kp_{12}: 114°. — Gibt bei der Umsetzung mit Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure und thermischen Zersetzung des Cyclopropan-carbonpersäure enthaltenden Reaktionsgemisches etwa 1 Mol Kohlendioxyd pro Mol Persäure und etwas Cyclopropancarbonsäureallylester.

Chlorid $C_4H_5OCl = C_3H_5 \cdot COCl$ (H 4). *B.* Aus Cyclopropancarbonsäure und Thionylchlorid (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1130; HALLER, BENOIST, *A. ch.* [9] 17, 28). — Liefert bei der Einw. von Chlor 1-Chlor-cyclopropan-carbonsäure-(1)-chlorid und geringere Mengen α.γ-Dichlor-butyrylchlorid(?) (BRUYLANTS, STASSENS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 705, 713; *C.* 1922 I, 1229).

Amid $C_4H_7ON = C_3H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 4). *B.* Zur Bildung aus Cyclopropancarbonsäurechlorid und Ammoniak in Äther (H 4) vgl. DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* 56, 2200. Durch Behandeln des Nitrils mit konz. Schwefelsäure (BRUYLANTS, CASTILLE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 13, 778; *C.* 1928 I, 1645). Neben anderen Produkten beim Behandeln von γ-Chlor-butyronitril mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* 33, 491; *C.* 1925 I, 388). — F: 123—124° (BRUY., C.; BRE.), 124,5—126° (DE., DO.). Löslich in Alkohol, Aceton und Wasser, schwer löslich in Äther (BRE.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: BRUY., C.

Nitril, Cyancyclopropan, Cyclopropylcyanid $C_4H_5N = C_3H_5 \cdot CN$ (H 4). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von γ-Chlor-butyronitril mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* 33, 491; *C.* 1925 I, 388). — Darstellung aus γ-Chlorbutyronitril durch Erwärmen mit Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd (vgl. H 4): NICOLET, SATTLER, *Am. Soc.* 49, 2068; BRUYLANTS, STASSENS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 702; *C.* 1922 I, 1229; v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* 445, 210; vgl. MCCLOSKEY, COLEMAN, *Org. Synth.* 24 [1944], 36; durch Erhitzen mit Natriumhydroxyd und Aluminiumoxyd: CLOKE, *Am. Soc.* 51, 1180; durch Umsetzung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak: SCHLATTER, *Org. Synth.* 23 [1943], 20. — Kp_{80}: 69—70°; Kp_{95}: 75—76° (SCHL.); Kp_{749}: 133—134° (CL.); $Kp_{762,5}$: 134° bis 134,2° (BRUY., ST.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 580,6 kcal/Mol (BRUY., CHRISTIAEN, *Bl. Soc. chim. Belg.* 34, 147; *C.* 1925 II, 538). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser, Hexan und Natronlauge: BRUY., CASTILLE, *Bl. Soc. chim. Belg.* 34, 264; *C.* 1926 I, 1962. — Beim Behandeln mit Isopropylmagnesiumbromid erhält man Isopropyl-cyclopropylketon und eine Verbindung $C_{12}H_{15}N_3$ (s. u.) (BRUYLANTS, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 47 II, 29, 36; *Bl. Soc. chim. Belg.* 36, 522, 530; *C.* 1927 II, 1019; 1928 I, 488).

Verbindung $C_{12}H_{15}N_3$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Aceton bestimmt. — *B.* s. o. — Blättchen (aus Alkohol). F: 199—200° (BRUYLANTS, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 47 II, 36; *Bl. Soc. chim. Belg.* 36, 530; *C.* 1927 II, 1019; 1928 I, 488). Schwer löslich in kaltem Alkohol und in siedendem Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. — Gibt beim Behandeln mit Stickoxyden in Eisessig eine Verbindung $C_{12}H_{14}ON_4$ (gelbe Nadeln aus Alkohol; F: 169—170°), aus der man beim Abdampfen mit konz. Salzsäure eine isomere Verbindung $C_{12}H_{15}N_3$ (F: 123° bis 125°; $2C_{12}H_{15}N_3 + H_2PtCl_6$) erhält. — $C_{12}H_{15}N_3 + HCl$. F: 237°. — $2C_{12}H_{15}N_3 + H_2PtCl_6$. Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich von 190° an, ist bei 250° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Wasser.

Cyclopropan-carbhydroxamsäure $C_4H_7O_2N = C_3H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$. *B.* Aus Cyclopropancarbonsäure-äthylester und Hydroxylamin in Natriummethylat-Lösung bei gelinder Wärme (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 414). — Krystalle (aus Essigester). F: 124° (Zers.). Löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und heißem Essigester, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Kupfersalz. Grasgrün.

Cyclopropan-carbhydroxamsäure-acetat $C_6H_9O_3N = C_3H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Cyclopropan-carbhydroxamsäure mit Acetanhydrid (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 416). — Nadeln (aus Äther). F: 108°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer löslich in kaltem Äther, unlöslich in Ligroin. — $KC_6H_8O_3N$. Niederschlag (aus Alkohol + Äther). Verpufft beim Eintauchen in ein auf 155° vorgeheiztes Bad.

1-Chlor-cyclopropan-carbonsäure-(1), Chlortrimethylencarbonsäure $C_4H_5O_2Cl$ = H_2C/H_2C >$CCl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Chlorids mit Wasser (BRUYLANTS, STASSENS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 706; *C.* 1922 I, 1229). — Nach Buttersäure riechende Nadeln von brennendem Geschmack. F: 70—71°. Kp: 206°. — Natriumsalz. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol).

Methylester $C_5H_7O_2Cl = C_3H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Flüssigkeit von äther. Geruch. Kp_{761}: 152° bis 153° (BRUYLANTS, STASSENS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 707; *C.* 1922 I, 1229). D_4^{20}: 1,179. Unlöslich in Wasser.

Äthylester $C_6H_9O_2Cl = C_3H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit von äther. Geruch. Kp_{15}: 65—66°; $Kp_{762,5}$: 162—163° (BRUYLANTS, STASSENS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 707; *C.* 1922 I, 1229). D_4^{20}: 1,126. n_D^{20}: 1,4417.

Chlorid $C_4H_4OCl_2 = C_3H_4Cl \cdot COCl$. *B.* Neben geringen Mengen α.γ-Dichlor-butyrylchlorid(?) bei der Chlorierung von Cyclopropancarbonsäurechlorid (BRUYLANTS, STASSENS,

Bl. Acad. Belgique [5] 7, 705; *C.* **1922** I, 1229). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 141° bis 143°. D_4^{20}: 1,336. n_D^{20}: 1,4759.

Amid $C_4H_6ONCl = C_3H_4Cl \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle. F: 131—132° (BRUYLANTS, STASSENS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 708; *C.* **1922** I, 1229). —

2-Brom-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_4H_5O_2Br = \begin{matrix} H_2C \\ BrHC \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Bromierung von Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) in Chloroform im ultravioletten Licht und anschließende Destillation unter 20 mm Druck (NICOLET, SATTLER, *Am. Soc.* **49**, 2070). — Dickes Öl. Erstarrt nicht bei —14°. Kp_{20}: 140°.

2. Carbonsäuren $C_5H_8O_2$.

1. ***Cyclobutancarbonsäure, Tetramethylencarbonsäure*** $C_5H_8O_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!CH \cdot CO_2H$ (H 5; E I 3). *B.* Bei der Oxydation von Formylcyclobutan mit Silberoxyd (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **55**, 2736). *Darst.* durch thermische Zersetzung von Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1): HEISIG, STODOLA, *Org. Synth.* **23** [1943], 18; vgl. a. SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1927**, 146. — Kp_{762}: 190—192° (korr.) (SUG., W.); Kp_{740}: 191,5—193,5° (H., ST.). — Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes erhält man außer Cyclobutanol und Cyclobutancarbonsäure-cyclobutylester auch etwas Cyclobutanon und harzige Produkte (DE., Ж. **61**, 1864; *C.* **1930** I, 3297). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: ADVANI, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **6**, 49; *C.* **1923** III, 997; BHIDE, SUD., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 93; *C.* **1926** I, 80. — $AgC_5H_7O_2$. Krystalle (aus Wasser) (DE., Do.).

Methylester $C_6H_{10}O_2 = C_4H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 3). Kp_{13}: 40° (SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1132). — Riecht stark esterartig; die Dämpfe reizen zum Husten.

Äthylester $C_7H_{12}O_2 = C_4H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 5; E I 3). Kp_{756}: 152—154° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1927**, 146). D_4^{31}: 0,956; $D_4^{45,5}$: 0,941; D_4^{60}: 0,927; $D_4^{74,5}$: 0,911. Oberflächenspannung bei 19,5°: 29,96, bei 47,5°: 26,58, bei 70°: 24,10, bei 90,5°: 21,68 dyn/cm. Parachor: S., W.

Cyclobutylester $C_9H_{14}O_2 = C_4H_7 \cdot CO_2 \cdot C_4H_7$ (H 5; E I 4). Zur Bildung durch Elektrolyse von Cyclobutancarbonsäure vgl. a. DEMJANOW, Ж. **61**, 1865; *C.* **1930** I, 3297.

Phenylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_4H_7 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem Phenol auf 100—140° (SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1132). — Flüssigkeit von schwachem fruchtartigem Geruch. Erstarrt nicht bei —15°. Kp_{13}: 127°. D^{18}: 1,0747. — Liefert bei 72-stdg. Erhitzen auf 300° in Stickstoffatmosphäre Cyclobutancarbonsäure, Phenol und Salicoylcyclobutan.

Chlorid $C_5H_7OCl = C_4H_7 \cdot COCl$ (H 5). *B.* Aus Cyclobutancarbonsäure und Thionylchlorid (SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1130).

1-Brom-cyclobutan-carbonsäure-(1) $C_5H_7O_2Br = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!CBr \cdot CO_2H$ (H 5). Gibt beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung Cyclobutanol-(1)-carbonsäure-(1), eine Verbindung $(C_{10}H_{12}O_4)_x$ [s. bei Cyclobutanol-(1)-carbonsäure-(1), Syst. Nr. 1053] und amorphe Produkte, die sich beim Erhitzen unter Bildung von Cyclobutanon, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zersetzen (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **55**, 2737; vgl. PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* **61** [1892], 44).

2. ***Cyclopropylessigsäure*** $C_5H_8O_2 = \begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 6; E I 4). *B.* Durch Verseifung des Nitrils (v. BRAUN, KÜHN, SIDDIQUI, *B.* **59**, 1085). — Riecht wie Buttersäure. Sehr leicht löslich in Wasser.

Cyclopropylacetonitril $C_5H_7N = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Kochen von Cyclopropylmethylbromid mit Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol (v. BRAUN, KÜHN, SIDDIQUI, *B.* **59**, 1085). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 142—144°.

3. ***1-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_8O_2 = \begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Methylesters mit überschüssiger wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf ca. 100° (KOHN, MENDELEWITSCH, *M.* **42**, 241). — Krystalle (aus Wasser oder durch Sublimation). Rhombisch (HLAWATSCH). F: 28—31°. Kp_{768}: 183—185°. — $AgC_5H_7O_2$. Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Rhombisch(?) (HL.). — $Ca(C_5H_7O_2)_2$. Nadeln. Rhombisch (HL.).

Methylester $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_3H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methyl-bis-brommethyl-essigsäure-methylester mit Zinkstaub und Methanol (KOHN, MENDELEWITSCH, *M.* **42**, 240). — Flüssigkeit von intensivem Ester- und Camphergeruch. Kp: 121—123°.

4. ***2-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_8O_2 = H_2C\langle{}^{CH\cdot CO_2H}_{CH\cdot CH_3}$ (H 6; E I 4). *B.* Bei der Oxydation von 1-Methyl-2-furyl-(2)-cyclopropan mit wäßr. Permanganat-Lösung (KISHNER, *Bl.* [4] 45, 769; Ж. 61, 785). — Kp_{766}: 197—198°; Kp_{742}: 194°; Kp_{18}: 98—99°. D_4^{15}: 1,0480. n_D^{15}: 1,4441.

Chlorid $C_5H_7OCl = CH_3\cdot C_3H_4\cdot COCl$ (E I 4). *B.* Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf das Calciumsalz der 2-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (KISHNER, *Bl.* [4] 45, 770; Ж. 61, 787).

Amid $C_5H_9ON = CH_3\cdot C_3H_4\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 99,5° bis 100° (KISHNER, *Bl.* [4] 45, 770; Ж. 61, 787). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in Petroläther.

3. Carbonsäuren $C_6H_{10}O_2$.

Cyclopentancarbonsäure $C_6H_{10}O_2 = {}^{H_2C-CH_2}_{H_2C-CH_2}\rangle CH\cdot CO_2H$ (H 6; E I 4). *B.* Neben geringen Mengen des nicht näher beschriebenen Methylesters bei der Hydrierung von Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) in Gegenwart von kolloidem Platin in Methanol (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1131). Aus Cyclopentylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd in Äther (TALBOT, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2041). — Kp_{683}: 208—210° (ADVANI, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 50; *C.* 1923 III, 997). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,16\times10^{-5}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt) (SPIERS, THORPE, *Soc.* 127, 544). — Geschwindigkeit der Veresterung durch Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: ADV., SU.; BHIDE, SU., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 93; *C.* 1926 I, 80.

Phenylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_5H_9\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem Phenol auf 100—140° (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1132). — Flüssigkeit von schwachem fruchtartigem Geruch. Erstarrt nicht bei —15°. Kp_{13}: 137°. — Liefert bei 72-stdg. Erhitzen im Rohr auf 340° in Stickstoffatmosphäre Cyclopentyl-[2-oxy-phenyl]-keton, Cyclopentancarbonsäure, Phenol und andere Produkte.

Chlorid $C_6H_9OCl = C_5H_9\cdot COCl$ (H 6). *B.* Aus Cyclopentancarbonsäure und Thionylchlorid (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1130).

4. Carbonsäuren $C_7H_{12}O_2$.

1. ***Cyclohexancarbonsäure, Hexahydrobenzoesäure*** $C_7H_{12}O_2 = H_2C\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle CH\cdot CO_2H$ (H 7; E I 5). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von Benzaldehyd oder Benzoesäureäthylester mit Natrium in absol. Alkohol (DE POMMEREAU, *C. r.* 174, 687; *Bl.* [4] 31, 693, 694). Durch Hydrierung von Benzoesäure in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol oder besser in Butylalkohol oder Isoamylalkohol (WASER, *Helv.* 8, 118) oder in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig bei 70° und 3 Atm. Druck; Ausbeute 83% (SKITA, *A.* 431, 19). Lithium-, Natrium-, Calcium- und Barium-hexahydrobenzoat entstehen neben anderen Produkten bei der Hydrierung der entsprechenden Benzoate in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd (vgl. H 7) bei 270—290° und 80—90 Atm. Anfangsdruck (IPATJEW, RASUWAJEW, Ж. 58, 122, 1342; *B.* 59, 306, 2029). Zur Bildung durch Destillation von Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1) vgl. WIGHTMAN, *Soc.* 1926, 2543. Bei der Reduktion von o-Sulfobenzoesäure-imid (Saccharin) mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (GIANFORMAGGIO, *G.* 50 I, 338).

Kp_{683}: 226—228° (ADVANI, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 54; *C.* 1923 III, 997); Kp_4: 105—106° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2392). D_4^{20}: 1,0251; n_D^{20}: 1,4520 (H., ADAMS). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,32\times10^{-5}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (SPIERS, THORPE, *Soc.* 127, 544). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* 180, 1596. — Liefert bei der Elektrolyse in Kaliumcarbonat und Kaliumdicarbonat enthaltender wäßriger Lösung an Platinelektroden Cyclohexanol und Cyclohexanon (DEMJANOW, Ж. 61, 1867; *C.* 1930 I, 3297). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: ADVANI, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 54; *C.* 1923 III, 997; BHIDE, SUD., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 93; *C.* 1926 I, 80.

Magnesiumsalz. F: 192° (Maquennescher Block) (IWANOW, *Bl.* [4] 43, 447). — Thallium(I)-salz. Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (korr.); die Schmelze ist bis 238° (korr.) enantiotrop krystallinisch-flüssig (WALTER, *B.* 59, 969). — Wismutsalz $Bi(C_7H_{11}O_2)_3$. Fast farblos, amorph. Löslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln und in fetten Ölen (PICON, *J. Pharm. Chim.* [8] 8, 207; *C.* 1928 II, 1879). Wird durch hydroxylhaltige Lösungsmittel oder durch Schütteln der Benzol-Lösung mit Wasser in basisches Salz übergeführt. Physiologische Wirkung: P.

Hexahydrobenzoesäure-äthylester $C_9H_{16}O_2 = C_6H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 8; E I 5). *B.* Neben Hexahydrobenzoesäure bei der Hydrierung von Benzoesäure bei Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol unter geringem Überdruck (WASER, *Helv.* 8, 118). — Darstellung durch Hydrierung von Benzoesäureäthylester in Gegenwart von Nickel bei 180° (SABATIER, MURAT, *C. r.* 154, 924; E I 5): FRANKE, SIGMUND, *M.* 46, 64; in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol unter Druck: GRAY, MARVEL, *Am. Soc.* 47, 2799. Darstellung durch Kochen von Hexahydrobenzoesäure mit alkoh. Schwefelsäure: DANILOW, VENUS-DANILOWA, *B.* 62, 2665. — Kp_{13}: 81—81,5°; Kp_{16}: 85—86°; Kp_{18}: 89—90° (D., V.-D., *B.* 62, 2665; Ж. 61, 1677; *C.* 1930 I, 3182). — Liefert bei der Behandlung mit Natrium in äther. Lösung Dodekahydrobenzoin und geringere Mengen Dodekahydrobenzil (D., V.-D.); bei der Einw. von Natrium in Äther erhielt BLICKE (*Am. Soc.* 47, 237) Äthylalkohol und hochsiedende ölige Produkte. — Riecht in Verdünnung äußerst unangenehm (F., S.; vgl. B.).

Hexahydrobenzoesäure-phenylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_{11}\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hexahydrobenzoylchlorid durch Erhitzen mit Phenol (SKRAUP, BEIFUSS, *B.* 60, 1072) oder durch Umsetzung mit Natriumphenolat in siedendem Äther (BLICKE, *Am. Soc.* 47, 237). — Angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{21}: 163—164° (S., B.); Kp_{15}: 160—163° (BL.). — Liefert beim Erhitzen für sich auf 350—370° oder mit Zinkchlorid auf 140—160° Hexahydrobenzoesäure, Phenol, [2-Oxy-benzoyl]-cyclohexan und andere Produkte (S., B.). Bei der Einw. von Natrium in Äther unter Luftabschluß entstehen Phenol und ölige Produkte (BL.).

Hexahydrobenzoat des d-Campheryl-(3)-carbinols $C_{18}H_{28}O_3 =$ $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_{11}\end{matrix}$. *B.* Aus d-Campheryl-(3)-carbinol und Hexahydrobenzoylchlorid in Pyridin, zuletzt auf dem Wasserbad (RUPE, SCHAERER, *Helv.* 8, 861). — Flüssigkeit. Siedet im Hochvakuum bei 95°. D_4^{20}: 1,0507. $[\alpha]_D^{20}$: +49,49° (unverd.), +32,2° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Substanz und in Benzol-Lösung: R., SCH. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

d(+)-Hexahydrobenzoyl-milchsäure-äthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{11}\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der folgenden Verbindung (FREUDENBERG, RHINO, *B.* 57, 1552, 1556). — D^{19}: 1,025. $[\alpha]_{578}^{19}$: +19,00° (unverd.). Rotationsdispersion: F., RH.

Hexahydrobenzoyl-dl-milchsäure-äthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{11}\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-Milchsäureäthylester und Hexahydrobenzoylchlorid in Pyridin (FREUDENBERG, RHINO, *B.* 57, 1552). — Kp_{13}: 132—135°.

Hexahydrobenzoat des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{14}H_{27}O_2N = C_6H_{11}\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. *B.* Bei der Einw. von Hexahydrobenzoylchlorid auf 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2) in Benzol (MONTAGNE, PUYAL, *An. Soc. españ.* 19, 196; *C.* 1921 III, 828). Hygroskopische Krystalle (aus Aceton). F: 163° (M., P.). Löslich in Wasser und Alkohol (CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* 18, 192; *C.* 1921 III, 796). Physiologische Wirkung: C., R., *An. Soc. españ.* 18, 203. — Chloroaurat. F: 87° bis 88° (C., R.).

Hexahydrobenzoylchlorid $C_7H_{11}OCl = C_6H_{11}\cdot COCl$ (H 9; E I 5). Kp_{11}: 67° (MONTAGNE, PUYAL, *An. Soc. españ.* 19, 193; *C.* 1921 III, 828).

Hexahydrobenzoesäure-äthylamid $C_9H_{17}ON = C_6H_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 95° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* 453, 128). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther und Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in wenig Benzol 1-Chlor-hexahydrobenzoesäure-äthylimidchlorid.

Hexahydrobenzaminoessigsäure-äthylester, Hexahydrohippursäure-äthylester $C_{11}H_{19}O_3N = C_6H_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 5). *B.* Durch Hydrierung von Hippursäureäthylester in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig (LANGENBECK, HUTSCHENREUTER, *H.* 182, 310).

l(—)-Hexahydrobenzoyl-alanin-äthylester $C_{12}H_{21}O_3N = C_6H_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus l(—)-Alanin-äthylester und Hexahydrobenzoylchlorid in Äther + Pyridin unter Kühlung (FREUDENBERG, RHINO, *B.* 57, 1554). — F: 75°. $[\alpha]_{578}^{19}$: —2,8°, —11,1° und —19,0° (Tetrachloräthan; p = 4,9, 20,7 und 37,4); $[\alpha]_{578}^{21}$: —44,1°, —41,5° und —37,9° (Alkohol; p = 6,6, 24,2 und 54,4). Rotationsdispersion in Tetrachloräthan und Alkohol: F., RH.

Hexahydrobenzoyl-dl-alanin-äthylester $C_{12}H_{21}O_3N = C_6H_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FREUDENBERG, RHINO, *B.* 57, 1554). — Krystalle (aus Ligroin). F: 77—78°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in Wasser.

1-Chlor-cyclohexan-carbonsäure-(1), 1-Chlor-hexahydrobenzoesäure $C_7H_{11}O_2Cl =$ $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CCl\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des Äthylamids mit konz. Salzsäure auf 120°

(v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* 458, 128). — Dickes Öl. Kp_{13}: 138—140°. Schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_{10}OCl_2 = C_6H_{10}Cl \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* 458, 129). — Kp_{13}: 83—85°.

Amid $C_7H_{12}ONCl = C_6H_{10}Cl \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 110° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* 458, 129).

Äthylamid $C_9H_{16}ONCl = C_6H_{10}Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Äthylimidchlorids mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* 458, 128). — F: 53°. Kp_{13}: 131—132°.

Äthylimidchlorid $C_9H_{15}NCl_2 = C_6H_{10}Cl \cdot CCl{:}N \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Hexahydrobenzoesäure-äthylamid mit ca. 2 Mol Phosphorpentachlorid in wenig Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* 458, 128). — Nicht rein erhalten. Kp_{13}: ca. 102°.

1(?)-Brom-hexahydrobenzoesäure-äthylester[1] $C_9H_{15}O_2Br =$ $H_2C{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$(?) (vgl. H 9). *B.* Bei 3-tägiger Einw. von Alkohol auf 1(?)-Brom-hexahydrobenzoylchlorid (MONTAGNE, PUYAL, *An. Soc. españ.* 19, 196; *C.* 1921 III, 828). — Kp_{12}: 109—112°.

1(?)-Brom-hexahydrobenzoylchlorid[1] $C_7H_{10}OClBr = C_6H_{10}Br \cdot COCl$. *B.* Aus Hexahydrobenzoylchlorid und Brom auf dem Wasserbad (MONTAGNE, PUYAL, *An. Soc. españ.* 19, 194; *C.* 1921 III, 828). — Kp_{12}: 115—118°.

1(?)-Brom-hexahydrobenzoylbromid[1] $C_7H_{10}OBr_2 = C_6H_{10}Br \cdot COBr$. *B.* Beim Behandeln von Hexahydrobenzoesäure mit Brom und rotem Phosphor zunächst in Kältemischung, dann bei 100° (MONTAGNE, PUYAL, *An. Soc. españ.* 19, 194; *C.* 1921 III, 828). — Kp_{13}: 113—115°.

1(?)-Brom-hexahydrobenzamid[1] $C_7H_{12}ONBr = C_6H_{10}Br \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid oder Bromid und wäßr. Ammoniak (MONTAGNE, PUYAL, *An. Soc. españ.* 19, 195; *C.* 1921 III, 828). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 136°. Löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther und heißem Wasser.

[1(?)-Brom-hexahydrobenzoyl]-harnstoff[1] $C_8H_{13}O_2N_2Br = C_6H_{10}Br \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid oder Bromid und Harnstoff auf dem Wasserbad (MONTAGNE, PUYAL, *An. Soc. españ.* 19, 195; *C.* 1921 III, 828). — Krystalle (aus Benzol). F: 159—160°. Sehr schwer löslich in Äther, heißem Aceton und heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

2(?)-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2(?)-Brom-hexahydrobenzoesäure $C_7H_{11}O_2Br =$ $H_2C{<}^{CH_2 \cdot CHBr}_{CH_2 - CH_2}{>}CH \cdot CO_2H$(?) (vgl. H 9). MONTAGNE, PUYAL (*An. Soc. españ.* 19 [1921], 194) haben die nachstehend beschriebene Säure für 1-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) gehalten, die indessen in Übereinstimmung mit der Angabe des Hptw. bei 61° (v. BRAUN, *B.* 67 [1934], 221) bzw. 58—59° (NEWMAN, *Am. Soc.* 57 [1935], 733) schmilzt. Auf Grund des Schmelzpunkts liegt es nahe, die Säure von MONTAGNE, PUYAL für 2-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) zu halten. — *B.* Aus 1(?)-Brom-hexahydrobenzoylchlorid (s. o.) durch mehrtägiges Stehenlassen mit Wasser (M., P., *An. Soc. españ.* 19, 194; *C.* 1921 III, 828). Durch Erhitzen von Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) mit 20%iger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 130° (M., P., *An. Soc. españ.* 19, 198). — F: 103—104° (aus dem Chlorid), 113° (aus Cyclohexanolcarbonsäure).

1.2-Dibrom-cyclohexan-carbonsäure-(1), 1.2-Dibrom-hexahydrobenzoesäure $C_7H_{10}O_2Br_2 =$ $H_2C{<}^{CH_2 \cdot CHBr}_{CH_2 - CH_2}{>}CBr \cdot CO_2H$ (H 10). *B.* Durch Einw. von 2 Atomen Brom auf Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) in Chloroform (BETTS, MUSPRATT, PLANT, *Soc.* 1927, 1312). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 144°.

2. *Cyclopentylessigsäure* $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix}{>}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α-Brom-cyclopentylessigsäure, Cyclopentylbromessigsäure $C_7H_{11}O_2Br = C_5H_9 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* 59, 1945). — Tafeln (aus Äther). F: 50—51°.

Äthylester $C_9H_{15}O_2Br = C_5H_9 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Bromieren von Cyclopentylessigsäure mit Brom und Phosphor auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit absol. Alkohol (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* 59, 1945). — Öl. Kp_9: 108—111°. — Spaltet beim Destillieren geringe Mengen Bromwasserstoff ab.

---

[1]) Die Stellung des Broms in dieser Verbindung ist nicht ganz sicher, da die vermeintliche 1-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) von MONTAGNE, PUYAL nach dem angegebenen Schmelzpunkt 103° bzw. 113° eher 2-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) (s. o.) gewesen ist (BEILSTEIN-Redaktion).

3. ***1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ | \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! C(CH_3)\cdot CO_2H$ (E I 6). Diese Konstitution kommt nach NENITZESCU, IONESCU (*A.* 491 [1931], 199) auch der von MARKOWNIKOW (*A.* 307, 367) als 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) formulierten, H 11 als 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) von Aschan bezeichneten Verbindung und ihren H 11 aufgeführten Derivaten zu. — *B.* Bei der Oxydation von 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan mit alkal. Hypobromit-Lösung (NAMETKIN, DELEKTORSKAJA, *B.* 57, 586; Ж. 55, 519). — Kp_{17}: 117,5—118°; D_4^{20}: 1,0270; n_D^{20}: 1,4531 (NA., D.).

Methylester $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_5H_8\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 6). Vgl. die Vorbemerkung bei der freien Säure.

Phenylester $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_5H_8\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem Phenol auf 100—140° (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1134). — Kp_{14}: 137°. Erstarrt nicht bis —15°. — Liefert bei 72-stdg. Erhitzen unter Stickstoff im Rohr auf 390° 1-Methyl-cyclopenten-(1), Phenol und andere Produkte.

Chlorid $C_7H_{11}OCl = CH_3\cdot C_5H_8\cdot COCl$ (E I 6). Vgl. a. die Vorbemerkung bei der freien Säure. — *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) und Thionylchlorid (SKRAUP, BINDER, *B.* 62, 1130, 1134).

Amid $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot C_5H_8\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 6). Vgl. a. die Vorbemerkung bei der freien Säure. — F: 123,5—124° (NAMETKIN, DELEKTORSKAJA, *B.* 57, 587; Ж. 55, 520).

4. ***2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_3) \\ | \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH\cdot CO_2H$. 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) von Aschan (H 11, Nr. 3b) ist nach NENITZESCU, IONESCU (*A.* 491 [1931], 199) als 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (s. o.) aufzufassen.

Amid $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot C_5H_8\cdot CO\cdot NH_2$. Das Amid der wirklichen 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (H 11, Nr. 3a) schmilzt bei 147—148° (NENITZESCU, IONESCU, *A.* 491 [1931], 199).

5. Carbonsäuren $C_8H_{14}O_2$.

1. ***Cycloheptancarbonsäure*** $C_8H_{14}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH\cdot CO_2H$ (H 12; E I 7 Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 117; *C.* 1926 I, 80.

2. ***Cyclohexylessigsäure, Hexahydrophenylessigsäure*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 14; E I 7). *B.* u. *Darst.* Durch Hydrierung von Phenylessigsäure in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig bei 25—30° und 2—3 Atm. Druck (ADAMS, MARSHALL, *Am. Soc.* 50, 1972). Neben anderen Verbindungen bei der Hydrierung von trockenem phenylessigsaurem oder mandelsaurem Natrium in Gegenwart von Nickeloxyd bei ca. 180° und 80 Atm. Anfangsdruck (IPATJEW, RASUWAJEW, *B.* 59, 310, 2029; Ж. 58, 128, 1342). Neben geringeren Mengen Cyclohexanol-(3)-essigsäure-(1)-lacton bei der Hydrierung von 3-Oxyphenylessigsäure bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (ROBINSON, ZAKI, *Soc.* 1927, 2413). Man erhitzt Cyclohexylmalonamidsäure mit 90%iger Schwefelsäure bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung, kühlt mit Eis, versetzt mit Natriumnitrit und erhitzt abermals auf dem Wasserbad (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 100; *C.* 1926 I, 81). — F: 31° (VENUS-DANILOWA, *B.* 61, 1957; Ж. 61, 56), 30—31° (ROBINSON, ZAKI), 29—30° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2391). Kp_{685}: 228—230° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH); Kp_4: 116—117° (H., A.); Kp_3: 110—112° (ADAMS, MARSHALL). D^{30}: 1,007; n_D^{30}: 1,4558 (A., M.); D_4^{38}: 1,0020; n_D^{38}: 1,4537 (H., A.). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BH., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 118; *C.* 1926 I, 80.

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 7). Kp_{20}: 105° (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* 462, 157).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 14; E I 7). *B.* Neben anderen Produkten durch Umsetzung von Cyclohexylmagnesiumbromid mit Äthoxyessigsäureäthylester in Äther, zuletzt bei Siedetemperatur (VENUS-DANILOWA, *B.* 61, 1956; Ж. 61, 56). — Kp_{14}: 100—101° (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* 465, 60).

Äthylamid $C_{10}H_{19}ON = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. F: 72° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* 453, 140). Kp_{13}: 163°. — Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid entsteht Cyclohexyldichloressigsäure-äthylimidchlorid.

α.α-Dichlor-cyclohexylessigsäure, Cyclohexyldichloressigsäure $C_8H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_{11}\cdot CCl_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen des Äthylamids mit konz. Salzsäure auf 150° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **458**, 141). — Krystalle (aus Petroläther).

Äthylamid $C_{10}H_{17}ONCl_2 = C_6H_{11}\cdot CCl_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylimidchlorid durch $1^1/_2$-stdg. Erwärmen mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **458**, 141). — Krystalle (aus Petroläther). F: 93—94°.

Äthylimidchlorid $C_{10}H_{16}NCl_3 = C_6H_{11}\cdot CCl_2\cdot CCl{:}N\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 3,2 Mol Phosphorpentachlorid auf Cyclohexylessigsäureäthylamid (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **458**, 141). — Kp_{16}: 140—145°.

α-Brom-cyclohexylessigsäure-äthylester, Cyclohexylbromessigsäure-äthylester $C_{10}H_{17}O_2Br = C_6H_{11}\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von Cyclohexylessigsäure mit Brom und Phosphor und Eingießen des Reaktionsproduktes in eiskalten Alkohol (v. BRAUN, *B.* **56**, 2183). — Kp_{15}: 133—135°.

1.2-Dibrom-cyclohexylessigsäure $C_8H_{12}O_2Br_2 = H_2C{<}{CH_2\cdot CHBr \atop CH_2—CH_2}{>}CBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 15). F: 121° (INGOLD, OLIVER, THORPE, *Soc.* **125**, 2136).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2Br_2 = C_6H_9Br_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Δ^1-Cyclohexenylessigsäureäthylester in Chloroform unter Eiskühlung (BAKER, *Soc.* **127**, 988). — Nicht unzersetzt destillierbar. — Bei der Umsetzung mit Natriummalonester entstand 2-Brom-cyclohexen-(1)-essigsäure-(1)-äthylester.

[1-Brom-cyclohexyl]-bromessigsäure $C_8H_{12}O_2Br_2 = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$ (H 15). F: 141° (INGOLD, OLIVER, THORPE, *Soc.* **125**, 2136).

3. ***1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 15; E I 8). *B.* In mäßiger Ausbeute durch Oxydation von 4-[1-Methyl-cyclohexyl]-phenol mit alkal. Permanganat-Lösung unterhalb 5° (SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1133). Aus dem beim Behandeln von 1-[α-Oxy-isopropyl]-cyclohexan (E I **6**, 372) mit Säuren entstehenden Gemisch von 1-Methyl-1-acetyl-cyclohexan und 1.1-Dimethyl-cycloheptanon-(2) durch Oxydation mit heißer Salpetersäure (D: 1,4) (MEERWEIN, *A.* **396** [1913], 235) oder siedender Natriumhypobromit-Lösung (M., SCHÄFER, *J. pr.* [2] **104**, 299, 306). — Kp_{13}: 127—130° (SK., B.).

Phenylester $C_{14}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und überschüssigem Phenol bei 100—140° (SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1134). — Fast geruchlose Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —15°. Kp_{13}: 149—150°. — Wird bei 72-stdg. Erhitzen auf 360° kaum verändert; bei 390° entstehen geringe Mengen 1-Methyl-cyclohexen-(1) und Phenol.

Chlorid $C_8H_{13}OCl = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot COCl$ (E I 8). *B.* Aus der Säure beim Erwärmen mit Phosphortrichlorid (MEERWEIN, SCHÄFER, *J. pr.* [2] **104**, 306) oder Thionylchlorid (SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1130). — Kp_{23}: 86,5° (M., SCH.).

4. ***2-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C{<}{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2——CH_2}{>}CH\cdot CO_2H$.

a) ***Flüssige Hexahydro-o-toluylsäure, 2c-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1c), cis-Hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$ (H 15; E I 8). *B.* Durch Erhitzen von dl-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(2) (E II **6**, 17) mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (SKITA, *A.* **431**, 18; v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 220, 234) oder von dl-cis- oder dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2) mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 120° bis 130° (v. AU., D.; vgl. ZELINSKY, *B.* **41** [1909], 2680) oder mit Phosphorpentachlorid (v. AU., D.) und Umsetzung der entstandenen Halogenide (vgl. E II **5**, 17, 18) mit Magnesium und Kohlendioxyd in Äther. Bei der Hydrierung von o-Toluylsäure bei Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig bei 70° und 3 Atm. Überdruck (SK., *A.* **431**, 20). — Kp: 238,5—240° (SK.); Kp_{20}: 140° (v. AU., D.). $D_4^{18,1}$: 1,0158; $D_4^{20,1}$: 1,0094; $D_4^{22,8}$: 1,0060; $D_4^{77,7}$: 0,9634 (v. AU., D., *J. pr.* [2] **124**, 236). Viscosität bei 25°: 0,0328 g/cm sec (v. AU., D., *J. pr.* [2] **124**, 220). — $n_\alpha^{20,1}$: 1,4553; $n_{587,56}^{20,1}$: 1,4577; $n_\beta^{20,1}$: 1,4634; $n_\gamma^{20,1}$: 1,4682; Brechungsindices bei 18,1°, 22,8° und 77,7°: v. AU., D., *J. pr.* [2] **124**, 236. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende cis-Hexahydro-o-toluylsäure erfolgt nach SKITA (*A.* **431**, 23) vollständige, nach v. AUWERS, DERSCH (*J. pr.* [2] **124**, 232) teilweise Umlagerung in trans-Hexahydro-o-toluylsäure.

Methylester $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und methylalkoholischer Schwefelsäure (SKITA, *A.* **431**, 7, 19). — Kp: 191—192°. D_4^{20}: 0,970. n_D^{20}: 1,4476.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SKITA, *A.* 431, 20). Aus dem Chlorid und absol. Alkohol (v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 220, 234, 236). — Kp_{25}: 100° (v. AU., D.). $D_4^{17,6}$: 0,9394; $D_4^{21,1}$: 0,9376 (v. AU., D.). Viscosität bei 25°: 0,0191 g/cm sec (v. AU., D.). $n_\alpha^{17,6}$: 1,4393; $n_{587,56}^{17,6}$: 1,4417; $n_\beta^{17,6}$: 1,4471; $n_\gamma^{17,6}$: 1,4515; Brechungsindices bei 21,1°: v. AU., D. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol cis-2-Methyl-cyclohexylcarbinol (SK.).

Chlorid $C_8H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 220, 234, 236). — Kp_{16}: 80°; Kp_{25}: 93—95°. $D_4^{16,8}$: 1,0523; $D_4^{20,3}$: 1,0485. Viscosität bei 25°: 0,0189 g/cm sec. n_α^{20}: 1,4634; $n_{587,56}^{20}$: 1,4662; n_β^{20}: 1,4724; n_γ^{20}: 1,4779; Brechungsindices bei 16,3°, 16,8° und 20,3°: v. AU., D.

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$ (H 15). F: 152—153° (SKITA, *A.* **431**, 19; vgl. v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 233).

b) ***Feste Hexahydro-o-toluylsäure, 2t-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1c), trans-Hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$ (H 15). *B.* Aus dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2) (E II **6**, 18) durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad und Umsetzung des entstandenen Jodids (vgl. E II **5**, 18) mit Magnesium und Kohlendioxyd in Äther (SKITA, *A.* 431, 23), neben cis-Hexahydro-o-toluylsäure (v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] 124, 232). Durch Einw. von Luft auf feuchten trans-2-Methyl-hexahydrobenzaldehyd (DIELS, ALDER, *A.* **470**, 90). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende cis-Hexahydro-o-toluylsäure (SK., *A.* **431**, 23; vgl. dagegen v. AU., DE.). Durch Hydrierung von Δ^4-Tetrahydro-o-toluylsäure bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Sodalösung (DIELS, A., *A.* **470**, 91). — $D_4^{78,2}$: 0,9564 (v. AU., DE., *J. pr.* [2] **124**, 236). Viscosität bei 90,1°: 0,0313 g/cm sec (v. AU., DE., *J. pr.* [2] 124, 220). $n_\alpha^{78,2}$: 1,4350; $n_{587,56}^{78,2}$: 1,4373; $n_\beta^{78,2}$: 1,4429; $n_\gamma^{78,2}$: 1,4469 (v. AU., DE.).

Methylester $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 16). *B.* Aus der Säure und methylalkoholischer Schwefelsäure (SKITA, *A.* **431**, 7, 23). — Kp: 190,3—190,6° (SK., Priv.-Mitt.).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 16). *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol oder aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 220, 233, 236). — Kp_{25}: 100°. $D_4^{13,6}$: 0,9430; $D_4^{17,8}$: 0,9393. Viscosität bei 25°: 0,0189—0,0195 g/cm sec. $n_\alpha^{17,8}$: 1,4385; $n_{587,56}^{17,8}$: 1,4410; $n_\beta^{17,8}$: 1,4465; $n_\gamma^{17,8}$: 1,4510; Brechungsindices bei 13,6°: v. AU., D.

Chlorid $C_8H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot COCl$ (H 16). *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 220, 233, 236). — Kp_{25}: 95—96°; Kp_{16}: 80°. Viscosität bei 25°: 0,019 g/cm sec. Zwei Präparate zeigten D_4^{18}: 1,0489; n_α^{18}: 1,4635; $n_{587,56}^{18}$: 1,4664; n_β^{18}: 1,4726; n_γ^{18}: 1,4781 und D_4^{18}: 1,0474; n_α^{18}: 1,4629; $n_{587,56}^{18}$: 1,4664; n_β^{18}: 1,4720; n_γ^{18}: 1,4775.

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$ (H 16). Vgl. dazu SKITA, *A.* **431**, 23; v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 233.

5. ***3-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydro-m-toluylsäure***

$$C_8H_{14}O_2 = H_2C{<}\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}{>}CH \cdot CO_2H.$$

Inaktive Hexahydro-m-toluylsäure (H 17; E I 9). *B.* Durch Hydrierung von m-Toluylsäure in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig bei 70° und 3 Atm. Überdruck (SKITA, *A.* **431**, 28). Bei der Umsetzung von 3-Jod-1-methyl-cyclohexan (E II **5**, 18) mit Magnesium und Kohlendioxyd in Äther (SK.). — Kp_{11}: 128—130° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* **1926** I, 80); Kp_{20}: 138° (SK.). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BH., SU., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 124.

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$ (H 18). F: 158° (SKITA, *A.* 431, 28).

6. ***4-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydro-p-toluylsäure***

$$C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot HC{<}\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}{>}CH \cdot CO_2H.$$

a) ***Feste Hexahydro-p-toluylsäure, 4t-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1c), trans-Hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$ (H 19; E I 10). Zur Konfiguration vgl. SKITA, *A.* 431, 12. — *B.* Neben cis-Hexahydro-p-toluylsäure bei der Hydrierung von p-Toluylsäure in Gegenwart von kolloidem Platin bei 70° und 3 Atm. Überdruck in Eisessig (SK., *A.* **431**, 25). Durch Behandeln von cis-Hexahydro-p-toluylsäure mit Chlorwasserstoff in der Wärme (SK.). — F: 110° (korr.); Kp_{15}: 134—136° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* **1926** I, 80). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BHI., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 124.

Methylester $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 19). Kp: 197—197,5°; D_4^{20}: 0,9600; n_D^{20}: 1,4451 (SKITA, *A*. 431, 12, 26).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 19). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol dasselbe 4-Methyl-cyclohexylcarbinol wie cis-Hexahydro-p-toluylsäureäthylester (SKITA, *A*. 431, 27; vgl. COOK, MACBETH, *Soc*. 1939, 1246).

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$ (H 19). Vgl. dazu SKITA, *A*. 431, 26.

b) ***Flüssige Hexahydro-p-toluylsäure, 4c-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1c), cis-Hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$ (H 19; E I 10). Zur Konfiguration vgl. SKITA, *A*. 431, 12. — *B*. s. S. 11 bei trans-Hexahydro-p-toluylsäure. Entsteht ferner beim Behandeln des Amids (s. u.) mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure bei 90° (SK., *A*. 431, 25). — Geht beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in der Wärme in trans-Hexahydro-p-toluylsäure über. Der Äthylester gibt beim Kochen mit Natrium und Alkohol dasselbe 4-Methyl-cyclohexylcarbinol wie trans-Hexahydro-p-toluylsäureäthylester (SK.; vgl. COOK, MACBETH, *Soc*. 1939, 1246).

Methylester $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp: 198—198,5°; D_4^{20}: 0,9654; n_D^{20}: 1,4459 (SKITA, *A*. 431, 12, 25).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Verhalten bei der Reduktion s. o. bei trans-Hexahydro-p-toluylsäure-äthylester.

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$ (H 19). *B*. Bei der Hydrierung von p-Toluylsäureamid in Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung bei 50° (SKITA, *A*. 431, 24). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177°.

7. ***1.3-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{14}O_2 = $ $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B*. Durch Behandeln von 1-Chlor-1.3-dimethyl-cyclopentan mit Magnesium und Kohlendioxyd in Äther (ZELINSKY, RJACHINA, *B*. 57, 1931). — Kp_{746}: 226° bis 227°. D_4^{20}: 0,9899. n_D^{20}: 1,4479. — Kupfersalz. Grün. Leicht löslich in Benzin und Äther mit grünblauer Farbe.

Amid $C_8H_{15}ON = (CH_3)_2C_5H_7\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 95° (ZELINSKY, RJACHINA, *B*. 57, 1931).

8. ***Oktonaphthensäure***, Heptanaphthencarbonsäure $C_8H_{14}O_2 = C_7H_{13}\cdot CO_2H$ (H 21; E I 11). Ein Präparat aus kaukasischem Erdöl (Kp: 236—238°; D_4^{20}: 0,963; n_D^{20}: 1,4481) wird von SKITA (*A*. 431, 14, 30) als Cyclopentan-Derivat angesehen.

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_7H_{13}\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 22; E I 11). Kp: 190—192°; D_4^{20}: 0,926; n_D^{20}: 1,4328 (Präparat aus kaukasischem Erdöl) (SKITA, *A*. 431, 30).

Amid $C_8H_{15}ON = C_7H_{13}\cdot CO\cdot NH_2$ (H 22). F: 126° (SKITA, *A*. 431, 30).

6. Carbonsäuren $C_9H_{16}O_2$.

1. ***Cyclooctancarbonsäure*** $C_9H_{16}O_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CO_2H$. *B*. Neben Korksäure bei der Oxydation von Cyclooctylcarbinol mit Chromschwefelsäure (RUZICKA, BRUGGER, *Helv*. 9, 408). — Flüssigkeit. Siedet unter 12 mm Druck bei 140—160°.

Amid $C_9H_{17}ON = C_8H_{15}\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 191—191,5° (RUZICKA, BRUGGER, *Helv*. 9, 408).

2. ***Cycloheptylessigsäure*** $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

1.2-Dibrom-cycloheptan-essigsäure-(1) $C_9H_{14}O_2Br_2 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\cdot CHBr\end{matrix}\!>\!CBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B*. Aus Δ^1-Cycloheptenylessigsäure und Brom in Eisessig (KON, MAY, *Soc*. 1927, 1555). — Prismen. F: 103—104°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

1-Brom-cycloheptan-bromessigsäure-(1) $C_9H_{14}O_2Br_2 = $ $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B*. Bei der Einw. von Brom auf Cycloheptylidenessigsäure in Chloroform (BAKER, INGOLD, *Soc*. 123, 132) oder in Eisessig (KON, MAY, *Soc*. 1927, 1555). — Krystalle (aus Chloroform oder Chloroform + Petroläther). F: 124—125° (B., I.), 125° (K., M.).

3. ***β-Cyclohexyl-propionsäure, Oktahydrozimtsäure*** $C_9H_{16}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 22; E I 11). *B.* Durch Hydrierung von Hydrozimtsäure in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig bei 25—30° und 2—3 Atm. Druck (ADAMS, MARSHALL, *Am. Soc.* **50**, 1972). Beim Erhitzen von Hexahydrobenzylmalonsäure auf ca. 140° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2391). — F: 15—16° (H., A.), 8° (IPATJEW, RASUWAJEW, *B.* **59**, 2030; Ж. **58**, 1343). Kp_{10}: 140—142° (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8 [1925], 104); Kp_4: 112—114° (A., M.), 125—126° (H., A.). D_4^{25}: 1,0178; n_D^{25}: 1,4596 (A., M.); D_4^{38}: 0,9848; n_D^{38}: 1,4553 (H., A.). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHI., S., *J. indian Inst. Sci.* 8, 125; *C.* **1926** I, 80. — Bactericide Wirkung: HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2387.

α.β-Dibrom-β-cyclohexyl-propionsäure, α.β-Dibrom-oktahydrozimtsäure $C_9H_{14}O_2Br_2 = C_6H_{11}\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Cyclohexyl-acrylsäure und Brom in Eisessig (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 55). — Dickflüssig. Läßt sich nicht unzersetzt destillieren.

4. ***1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(2), 2-Methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 11). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erwärmen von 1-Methyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(2)-äthylester mit Zinkstaub und Bromwasserstoff-Eisessig und Verseifen des Reaktionsprodukts mit Alkali (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* **465**, 55, 66). — Riecht buttersäureähnlich. Kp_{13}: 145—147°.

5. ***1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(3), 3-Methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende 3-Methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (vgl. H 22; E I 11). *B.* Bei der Verseifung des Äthylesters mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **58**, 2212). — Dicke, schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 148°. D_4^{20}: 0,9847. n_D^{20}: 1,4595. $[\alpha]_D$: —9,4° (unverd.).

Äthylester $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Hydrierung von linksdrehendem 1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-essigsäure-(3)-äthylester (S. 37) bei Gegenwart von Palladium in Methanol (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **58**, 2212). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 107—110°. D_4^{15}: 0,9322. n_D^{15}: 1,4442. $[\alpha]_D$: —7,4° (unverd.).

Linksdrehender 1-Methyl-cyclohexan-bromessigsäure-(3)-äthylester $C_{11}H_{19}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von linksdrehender 3-Methyl-cyclohexylessigsäure mit Brom und Phosphor und Eingießen des Reaktionsprodukts in absol. Alkohol (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **58**, 2213). — Gelbliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 139—140°. D_4^{18}: 1,2528. n_D^{18}: 1,4775. $[\alpha]_D$: —6,05° (unverd.).

b) ***Inaktive 3-Methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **58**, 2212). — Ziemlich dicke Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{18}: 148°. D_4^{15}: 0,9911. n_D^{15}: 1,4607.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Hydrierung von inakt. 1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-essigsäure-(3)-äthylester bei Gegenwart von Palladium in Methanol (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **58**, 2212) oder von 3-Methyl-cyclohexylidenessigsäure-äthylester bei Gegenwart von Nickel in 50%igem Alkohol + Essigester (BECHERER, *Helv.* 8, 190). — Fruchtähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 107—110° (v. B., T.); Kp_{12}: 104,5° (BE.). D_4^{14}: 0,9338; n_D^{14}: 1,4434 (v. B., T.).

Inakt. 1-Methyl-cyclohexan-bromessigsäure-(3)-äthylester $C_{11}H_{19}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der linksdrehenden Form (s. o.) (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **58**, 2213). — Gelbliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 139—140°. D_4^{15}: 1,255. n_D^{15}: 1,4771.

6. ***1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(4), 4-Methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 23; E I 12). Zur Bildung durch Reduktion von 4-Brom-1-methyl-cyclohexan-essigsäure-(4) mit Magnesium, Essigsäure und Salzsäure (H 23) vgl. BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 102; *C.* **1926** I, 81. — F: 71—72° (korr.). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BH., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 119.

7. ***1.3-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2), 2.6-Dimethyl-hexahydrobenzoesäure*** $C_9H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ (H 23). Zur Bildung durch Reduktion von 2.6-Dimethyl-benzoesäure mit Natrium und Isoamylalkohol (H 23) vgl. HUFFERD, NOYES, *Am. Soc.* **48**, 931. — F: 75,5—75,8°. D^{65}: 0,9454. n_D^{65}: 1,4371. Ist mit Wasserdampf

flüchtig. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25° (aus Leitfähigkeitsmessungen): $1,31 \times 10^{-5}$. — Wird beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure zu ca. 50% verestert.

1.2-Dibrom-1.3-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2) $C_9H_{14}O_2Br_2$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2-CH(CH_3)\\CH_2\cdot CBr(CH_3)\end{smallmatrix}>CBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-$\Delta^1$-tetrahydrobenzoesäure und Brom in Chloroform (HUFFERD, NOYES, *Am. Soc.* **48**, 932). — F: 128—132° (Zers.) bei schnellem Erhitzen. Schwer löslich in Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit 0,1 n-Alkalilauge auf dem Wasserbad 2.6-Dimethyl-3.4-dihydro-benzoesäure.

4.5-Dibrom-1.3-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2) $C_9H_{14}O_2Br_2$ = $BrHC<\begin{smallmatrix}CHBr\cdot CH(CH_3)\\CH_2-CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 2.6-Dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzoesäure (HUFFERD, NOYES, *Am. Soc.* **48**, 930). — Im Original sind keine Eigenschaften angegeben.

8. ***3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), 3.5-Dimethyl-hexahydro-benzoesäure*** $C_9H_{16}O_2$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***Flüssige 3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{16}O_2$ = $(CH_3)_2C_6H_9\cdot CO_2H$ (vgl. H 26, Nr. 9a). *B.* Neben 3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 68° beim Behandeln eines Gemisches aus 1ᶜ.3ᶜ-Dimethyl-cyclohexanol-(5ᶜ) und 1ᶜ.3ᶜ-Dimethyl-cyclohexanol-(5ᵗ) (vgl. E II 6, 29) mit Phosphortribromid in Toluol erst bei 0°, zuletzt auf dem Wasserbad, und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Magnesium und Kohlendioxyd in Äther (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2446). — D_4^{20}: 0,9776.

Amid $C_9H_{17}ON$ = $(CH_3)_2C_6H_9\cdot CO\cdot NH_2$. F: 148—149° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2446).

b) ***3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 68°*** $C_9H_{16}O_2$ = $(CH_3)_2C_6H_9\cdot CO_2H$ (H 26, Nr. 9c). Bildung aus 1ᶜ.3ᶜ-Dimethyl-cyclohexanol-(5ᶜ) (vgl. a. H 26) s. o. beim flüssigen Isomeren. — Krystalle. F: 68° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2446).

Amid $C_9H_{17}ON$ = $(CH_3)_2C_6H_9\cdot CO\cdot NH_2$ (H 26). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 160° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2446).

9. ***3-Cyclopentyl-propan-carbonsäure-(1), γ-Cyclopentyl-buttersäure*** $C_9H_{16}O_2$ = $\begin{smallmatrix}H_2C\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [β-Cyclopentyl-äthyl]-malonsäure bei 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1507). — $Kp_{2,4}$: 115—118°. D_4^{20}: 0,9849. n_D^{20}: 1,4575. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* **50**, 1504.

10. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Camphonansäure*** $C_9H_{16}O_2$ = $\begin{smallmatrix}H_2C\cdot C(CH_3)_2\\H_2C\text{——}CH_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

4.5-Dibrom-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_9H_{14}O_2Br_2$ = $\begin{smallmatrix}H_2C\cdot C(CH_3)_2\\BrHC\text{——}CHBr\end{smallmatrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid des rechtsdrehenden 3-Amino-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-methylesters (aus rechtsdrehender α-Campheramidsäure; vgl. E I 14, 527) in wäßr. Lösung, Verseifung des erhaltenen Estergemischs mit alkoh. Natronlauge und anschließenden Behandlung mit Brom in Chloroform unter Kühlung (SKINNER, *Am. Soc.* **45**, 1505). — Krystalle (aus Benzol). F: 189°. $[\alpha]_D^{21}$: +94,1°; $[\alpha]_D^{20}$: +91,6° (Alkohol; c = 10). — Liefert mit Sodalösung das Lacton der 5-Brom-1.2.2-trimethyl-cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(1) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2460).

$$\begin{array}{l}H_2C\text{—}CH\text{———}O\\ \quad\;|\quad\; CHBr \quad\;|\\(CH_3)_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CO\end{array}$$

11. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), Dihydroisolauronolsäure, Dihydro-β-campholytsäure*** $C_9H_{16}O_2$ = $\begin{smallmatrix}H_2C\text{——}CH_2\\(CH_3)_2C\cdot CH(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$.

2.3-Dibrom-1.1.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3)-äthylester, Dibrom-dihydroisolauronolsäure-äthylester $C_{11}H_{18}O_2Br_2$ = $\begin{smallmatrix}H_2C\text{——}CH_2\\(CH_3)_2C\cdot CBr(CH_3)\end{smallmatrix}>CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 27). Die von PERKIN (*Soc.* **83**, 860) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist vielleicht als 4.5-Dibrom-dihydro-α-campholytsäure-äthylester anzusehen (LEWIS, SIMONSEN, *Soc.* **1936**, 735).

2.4-Dibrom-1.1.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), α-Camphylsäure-bis-hydrobromid, Dibrom-tetrahydro-α-camphylsäure $C_9H_{14}O_2Br_2$ = H_2C——$CHBr$ / $(CH_3)_2C$—$CBr(CH_3)$ >$CH\cdot CO_2H$ (H 27). Ist wahrscheinlich als 3.5-Dibrom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) zu formulieren (LEWIS, SIMONSEN, *Soc.* **1936**, 734).

12. ***1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Dihydro-α-campholytsäure, Norisocampholsäure*** $C_9H_{16}O_2$ = H_2C——CH_2 / $CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ >$CH\cdot CO_2H$.

a) ***Optisch-aktive(?) Form*** $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CO_2H$ (vgl. E I 14). *B.* Durch Oxydation von 1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-aldehyd-(2) (erstes Ausgangsmaterial Isocampholsäure) mit Wasserstoffperoxyd in sodaalkalischer Lösung (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **61**, 2280). — Kp_{12}: ca. 130°. D_4^{19}: 0,9995. n_D^{19}: 1,4587.

Chlorid $C_9H_{15}OCl = (CH_3)_3C_5H_6\cdot COCl$. Kp_{13}: ca. 85° (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **61**, 2280).

Äthylamid $C_{11}H_{21}ON = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Äther). F: 68—69° (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **61**, 2280).

b) ***Inaktive Form*** $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CO_2H$.

3.5-Dibrom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), 3.5-Dibrom-dihydro-α-campholytsäure $C_9H_{14}O_2Br_2$ = H_2C—$CHBr$ / $CH_3\cdot BrC\cdot C(CH_3)_2$ >$CH\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt wahrscheinlich dem von PERKIN (*Soc.* **73** [1898], 829; **83** [1903], 835) beschriebenen α-Camphylsäure-bis-hydrobromid (H 27) zu (LEWIS, SIMONSEN, *Soc.* **1936**, 735).

4.5-Dibrom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)-äthylester, 4.5-Dibrom-dihydro-α-campholytsäure-äthylester $C_{11}H_{18}O_2Br_2$ = $BrHC$——CH_2 / $CH_3\cdot BrC\cdot C(CH_3)_2$ >$CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Diese Konstitution kommt vielleicht der von PERKIN (*Soc.* **83**, 860) als Dibrom-dihydroisolauronolsäure-äthylester (H 27) beschriebenen Verbindung zu (LEWIS, SIMONSEN, *Soc.* **1936**, 735).

7. Carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_2$.

1. ***3-Cyclohexyl-propan-carbonsäure-(1), γ-Cyclohexyl-buttersäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus [β-Cyclohexyl-äthyl]-malonsäure bei ca. 155° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2391, 2392). — F: 29—30°. Kp_3: 132—134°. D_4^{25}: 0,9693. n_D^{25}: 1,4562. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* **48**, 2387.

2. ***1-Cyclohexyl-propan-carbonsäure-(1), α-Cyclohexyl-buttersäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

α-[1-Brom-cyclohexyl]-buttersäure $C_{10}H_{17}O_2Br = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CBr\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ (H 30). Das von WALLACH, CHURCHILL, RENTSCHLER (*A.* **360**, 56) benutzte Ausgangsmaterial war α-[Δ^1-Cyclohexenyl]-buttersäure (S. 41) (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1540). — F: 106° bis 107°.

3. ***2-Cyclohexyl-propan-carbonsäure-(2), α-Cyclohexyl-isobuttersäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11}\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben Cyclohexanol-(2)-[α-isobuttersäure]-(1) beim Behandeln von Cyclohexanol-(1)-[α-isobuttersäure]-(1)-äthylester mit Zinkstaub und Bromwasserstoff-Eisessig und Verseifen des Reaktionsprodukts (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* **465**, 62). — F: 62—63°.

4. ***4-Cyclopentyl-butan-carbonsäure-(1), δ-Cyclopentyl-n-valeriansäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = C_5H_9\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Nitrils mit überschüssiger wäßrig-alkoholischer Natronlauge (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — Kp_2: 124—128°. D_4^{20}: 0,9752. n_D^{20}: 1,4594. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* **50**, 1504.

Nitril, δ-Cyclopentyl-butylcyanid $C_{10}H_{17}N = C_5H_9\cdot[CH_2]_4\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von δ-Cyclopentyl-butylbromid mit überschüssigem Kaliumcyanid in 75%igem Alkohol (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — Kp_{17}: 124—126,5°. D_4^{20}: 0,8887. n_D^{20}: 1,4542.

5. ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Dihydro-β-fencholensäure, Fencholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2$ >$C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$ (vgl. H 32; E I 16, 17). Ein durch Kochen von nahezu inakt. Fenchon mit Natriumamid in Toluol erhaltenes Präparat lieferte bei

der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol Dihydrofencholenalkohol b (E II 6, 54) und Dihydrofencholenamin (Syst. Nr. 1594) (MAXWELL, *A. ch.* [9] 17, 343). Ein Präparat von unbekanntem optischem Verhalten gab bei der Einw. von 3 Mol Phenylmagnesiumbromid, zuletzt in siedendem Toluol, nicht näher beschriebenes Fencholsäurenitril (RAMART, LACLÔTRE, ANAGNOSTOPOULOS, *C. r.* 185, 283).

Äthylamid $C_{12}H_{23}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Dickes Öl. Kp_{11}: 152° (v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS, *B.* 60, 100).

Äthylimidchlorid $C_{12}H_{22}NCl = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CCl:N \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung des Äthylamids mit Phosphorpentachlorid in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS, *B.* 60, 100). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 109—111°. — Reagiert nicht mit Brom in Chloroform oder Benzol.

Nitril $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CN$ (vgl. E I 17). Bildung aus dem Amid s. o. bei diesem.

6. ***1-Methyl-1-isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), Methylcamphenilolsäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = \frac{(CH_3)_2CH}{CH_3}\!>\!C \cdot CH_2 \cdot H_2C \cdot CH_2\!>\!CH \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. NAMETKIN, BRJUSSOWA, *A.* 459, 154; Ж. 60, 265.

a) ***Aktive Form*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_5H_7 \cdot CO_2H$.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)(C_3H_7)C_5H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus β-Methyl-camphenilon (E II 7, 90; Ausgangsmaterial rechtsdrehendes 4-Methyl-isoborneol) durch Einw. von Natriumamid in siedendem Benzol (NAMETKIN, Ж. 51, 144; *C.* 1923 III, 1013; *A.* 432, 231). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol.

b) ***Inaktive Form*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_5H_7 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des Amids mit alkoh. Kalilauge (NAMETKIN, BRJUSSOWA, *A.* 459, 169; Ж. 60, 292). — Kp_{10}: 143—143,5°; Kp_{25-26}: 164—165°. D_4^{20}: 0,9853. n_D^{20}: 1,4641.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)(C_3H_7)C_5H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von inakt.(?) β-Methylcamphenilon mit Natriumamid in Benzol (NAMETKIN, BRJUSSOWA, *A.* 459, 168; Ж. 60, 265). — F: 115—116°.

3-Brom-1-methyl-1-isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), Brommethylcamphenilolsäure $C_{10}H_{17}O_2Br = (CH_3)(C_3H_7)C \cdot CH_2 \cdot H_2C \cdot CH_2\!>\!CBr \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Brom und rotem Phosphor auf inakt. Methylcamphenilolsäure (NAMETKIN, BRJUSSOWA, *A.* 459, 169; Ж. 60, 265). — Schweres Öl. Erstarrt nicht beim Abkühlen.

7. ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Dihydropulegensäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = H_2C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot H_2C —— CH(CH_3)\!>\!CH \cdot CO_2H$ (E I 17). *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen einer wäßr. Lösung von pulegensaurem Kalium mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (vgl. H 17) unter 19 Atm. Druck auf 100—130° (RUPE, SCHÄFER, *Helv.* 11, 467). — Dickflüssiges Öl von unangenehmem, an Capronsäure erinnerndem Geruch. D_4^{20}: 0,9642. $[\alpha]_D^{20}$: —0,36° (unverd.). Rotationsdispersion: R., SCH.

1-Methyl-3-[α-chlor-isopropyl]-cyclopentan-carbonsäure-(2)-methylester, Hydrochlorpulegensäure-methylester $C_{11}H_{19}O_2Cl = H_2C \cdot CH[CCl(CH_3)_2] \cdot H_2C —— CH(CH_3)\!>\!CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 33; E I 18). Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig das Lacton der Oxydihydropulegensäure (Syst. Nr. 2460) (RUPE, SCHÄFER, *Helv.* 11, 467).

1-Methyl-3-[α-brom-isopropyl]-cyclopentan-carbonsäure-(2)-methylester, Hydrobrompulegensäure-methylester $C_{11}H_{19}O_2Br = H_2C \cdot CH[CBr(CH_3)_2] \cdot H_2C —— CH(CH_3)\!>\!CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Bromwasserstoff auf Pulegensäure in Methanol (RUPE, SCHÄFER, *Helv.* 11, 467). — Gibt bei der Einw. von Zinkstaub und Eisessig oder bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel das Lacton der Oxydihydropulegensäure (Syst. Nr. 2460).

8. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-essigsäure-(5), 2.2.3-Trimethyl-cyclopentylessigsäure, Dihydro-α-campholensäure, α-Campholansäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot H_2C —— CH_2\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (vgl. a. Nr. 10) (H 33, 34; E I 18). Nach der Auffassung

von LIPP (*B.* 55, 1884) liegen in den verschiedenen Präparaten der Dihydro-α-campholensäure Vertreter der beiden möglichen Diastereoisomeren vor. Die unten beschriebene Säure von LIPP soll mit der Säure von VAN KREGTEN (E I 18 Nr. 9a) zusammengehören, während die Säuren von MAHLA, TIEMANN, von WALLACH und von BLANC, DESFONTAINES (s. u. und H 33 Nr. 8a; H 34 Nr. 8b; E I 18 Nr. 9b) die diastereoisomere Konfiguration besitzen sollen. Ein völlig überzeugender Beweis für diese Auffassung liegt nicht vor. Im Gegenteil vertreten v. BRAUN, HEYMONS (*B.* 61, 1089, 2277; vgl. a. SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 206 [1938], 1023; LIPP, REINARTZ, *Helv.* 10, 611) die Ansicht, daß die Isocampholsäure (S. 19) eines der beiden Diastereoisomeren der Dihydro-α-campholensäure repräsentiert.

a) ***Inaktive Dihydro-α-campholensäure (α-Campholansäure) von Lipp*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Hydrierung von dl-α-Campholensäure bei Gegenwart von Platinmohr in Äther (LIPP, *B.* 55, 1888) oder in Gegenwart von Nickel bei 200° (L., *B.* 55, 1889). — Kp_{19}: 156—157°; Kp_{14}: 150,9—151,2° (korr.) (L.); Kp_1: 140° (GOSS, INGOLD, *Soc.* 127, 2780). $D_4^{22,5}$: 0,9750; $n_D^{22,5}$: 1,4597 (L.). — Ist gegen alkal. Permanganat-Lösung nur kurze Zeit beständig (L.).

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Phosphorpentachlorid in Petroläther (LIPP, *B.* 55, 1889). — Kp_{18}: 108—110°; Kp_{16}: 102—104°.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak in absol. Äther (LIPP, *B.* 55, 1889). — Blättchen (aus Benzol). F: 129—130° (korr.).

b) ***Inaktive Dihydro-α-campholensäure von Blanc, Desfontaines*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 34). Kp_{15}: 149—150° (LIPP, *B.* 55, 1890); Kp_1: 141° (GOSS, INGOLD, *Soc.* 127, 2780).

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot COCl$. Kp_{14}: 103,5—105,5° (korr.) (LIPP, *B.* 55, 1890).

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 34). *B.* Bei der Hydrierung von dl-α-Campholensäureamid in Gegenwart von Platinmohr in Äther + Methanol (LIPP, *B.* 55, 1890). — Blättchen (aus heißem Wasser oder aus Benzol). F: 124,5—125,5° (korr.).

Nitril $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot CN$ (H 34). Kp_{16}: 112—117° (LIPP, *B.* 55, 1890).

9. ***1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Campholsäure*** [1])

$$C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix} \!\!> C(CH_3)\cdot CO_2H$$ (vgl. a. Nr. 10).

a) ***Rechtsdrehende Form, d-Campholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CO_2H$ (H 34; E I 19). $[\alpha]_D^{20}$: +59,3° (Benzol; p = 10) (AKERMANN, *A.* 420, 30; RUPE, *A.* 428, 181). Rotationsdispersion in Benzol: A.; R. — Liefert bei 30-stdg. Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 280° geringe Mengen rechtsdrehende Isocampholsäure (S. 19) (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* 5, 772). Wird durch alkoh. Salzsäure schwerer verestert als Isocampholsäure (R., B., *Helv.* 5, 768).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 35; E I 19). $[\alpha]_D^{20}$: +40,49° (unverdünnt), +39,8° (Benzol; p = 10) (RUPE, *A.* 428, 181). Rotationsdispersion in Substanz und in Benzol-Lösung: R. — Ist schwer verseifbar (R., BRIELLMANN, *Helv.* 5, 768).

tert.-Amylester $C_{15}H_{28}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [d-Campholsäure]-chlorid und tert.-Amylalkohol in warmem Pyridin (RUPE, VONAESCH, *A.* 442, 83). — Flüssigkeit von schwachem Camphergeruch. Kp_{11}: 123—124°. D_4^{20}: 0,9185. $[\alpha]_D^{20}$: +31,98° (unverd.). Rotationsdispersion: R., V.

Ester des Methyldiäthylcarbinols $C_{16}H_{30}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CO_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RUPE, VONAESCH, *A.* 442, 84). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{11}: 139—140°. D_4^{20}: 0,9236. $[\alpha]_D^{20}$: +31,85° (unverd.). Rotationsdispersion: R., V.

α.α-Dimethyl-allylester $C_{15}H_{26}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, *A.* 442, 83). — Flüssigkeit. $Kp_{10,5}$: 119° bis 120°. D_4^{20}: 0,9255. $[\alpha]_D^{20}$: +31,76° (unverd.). Rotationsdispersion: R., V.

Ester des 3-Methyl-penten-(1)-ols-(3) $C_{16}H_{28}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, *A.* 442, 84). — Ölige Flüssigkeit. $Kp_{10,5}$: 134—135. D_4^{20}: 0,9305. $[\alpha]_D^{20}$: +33,14° (unverd.). Rotationsdispersion: R., V.

l-Menthylester $C_{20}H_{36}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, *A.* 428, 184, Anm. 2). — Säulen (aus Alkohol). F: 50°. Leicht löslich in Äther und Benzol, etwas schwerer in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —32,6° (in Lösung).

Ester des 2-Methyl-butin-(3)-ols-(2) $C_{15}H_{24}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C{:}CH$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, *A.* 442, 82). — Ölige Flüssigkeit

[1]) Über die stereoisomere β-Campholsäure (F: 65—66,5°) vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes II [1. I. 1930] SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 206 [1938], 1022.

von schwachem Geruch. $Kp_{10,5}$: 120—121°. D_4^{20}: 0,9398. $[\alpha]_D^{20}$: +21,96° (unverd.). Rotationsdispersion: R., V.

Ester des 3-Methyl-pentin-(1)-ols-(3) $C_{16}H_{26}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C:CH$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, *A.* **442**, 83). — Ölige Flüssigkeit. Kp_{13}: 137—138°. D_4^{20}: 0,9416. $[\alpha]_D^{20}$: +23,91° (unverd.). Rotationsdispersion: R., V.

Phenylester $C_{16}H_{22}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ (H 35). *B.* In sehr guter Ausbeute durch Einw. von [d-Campholsäure]-chlorid auf Phenol in Benzol oder auf Natriumphenolat in Toluol (RUPE, LÄUGER, *Helv.* **3**, 276). — Kp_{10}: 163°.

β-Naphthylester $C_{20}H_{24}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dem Chlorid und β-Naphthol in Benzol (RUPE, LÄUGER, *Helv.* **3**, 276). — Blättchen (aus Petroläther). F: 70°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot COCl$ (H 36; E I 19). Liefert bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid (vgl. E I 19) in Äther + Benzol rechtsdrehendes 1.1.2.5-Tetramethyl-2-acetyl-cyclopentan und ein Diketon $C_{20}H_{34}O_2$ (E II 7, 565) (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* **9**, 86).

Methylamid $C_{11}H_{21}ON = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Campholsäurechlorid und Methylamin in Äther (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 125). — Zähes Öl. Krystallisiert langsam bei starkem Abkühlen. $Kp_{16,5}$: 150—152°.

Äthylamid $C_{12}H_{23}ON = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 88° (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **61**, 1090; **62**, 410). Kp_{20}: 160°.

Diäthylamid $C_{14}H_{27}ON = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. Krystalle. F: 29—30° (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **62**, 411). Kp_{12}: 140—145°. — Reagiert mit PCl_5 auf dem Wasserbad nicht.

Isoamylamid $C_{15}H_{29}ON = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. F: 42—43° (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **62**, 410). Kp_1: ca. 150°.

[d-Campholoyl]-l-leucin $C_{16}H_{29}O_3N = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit Alkalilauge (GRÄNACHER, *Helv.* 8, 215). — Krystalle (aus Benzol). F: 156—158°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol, unlöslich in Wasser.

[d-Campholoyl]-l-leucin-äthylester $C_{18}H_{33}O_3N = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Campholsäurechlorid und l(+)-Leucinäthylester in Äther unter Kühlung (GRÄNACHER, *Helv.* 8, 214). — Krystalle (aus wäßr. Methanol). F: 66—67°. Kp_{13-14}: 200—205°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbad rechtsdrehendes 5-Äthoxy-4-isobutyl-2-[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-oxazol (Syst. Nr. 4220).

[d-Campholsäure]-methylimidchlorid $C_{11}H_{20}NCl = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CCl:N \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von [d-Campholsäure]-methylamid mit PCl_5 in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 125). — Öl. Kp_{15}: 125—127° (v. B., J., M.). — Geht beim Kochen unter gewöhnlichem Druck in [d-Campholsäure]-nitril über (v. B., HEYMONS, *B.* **62**, 410).

[d-Campholsäure]-nitril $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CN$ (H 36). *B.* Durch Kochen des Methylimidchlorids unter gewöhnlichem Druck (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **62**, 410). Entsteht in analoger Weise aus den beim Behandeln von [d-Campholsäure]-äthylamid oder -isoamylamid mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Alkylimidchloriden (v. B., H.). — F: 70°. Kp: 213—215°.

1.2.2-Trimethyl-3-brommethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Brom-d-campholsäure

$$C_{10}H_{17}O_2Br = \begin{matrix} CH_2Br \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{matrix} \!\!> C(CH_3) \cdot CO_2H$$

(H 36). Zur Bildung aus α-Campholid und Bromwasserstoff in Eisessig (H 36) vgl. RUPE, JÄGGI, *Helv.* **3**, 658. — Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Essigester, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Die sodaalkalische Lösung trübt sich bald infolge Ausscheidung von Campholid.

Methylester $C_{11}H_{19}O_2Br = (CH_3)_3C_5H_5(CH_2Br) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid und absol. Methanol (RUPE, JÄGGI, *Helv.* **3**, 660). — Schwach nach Campher und Pfeffer riechendes Öl. Kp_{15}: 139°. — Reaktion mit Magnesium in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol: R., J., *Helv.* **3**, 662. Gibt mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther geringe Mengen 1.1.2-Trimethyl-5-β-phenäthyl-2-phenacetyl-cyclopentan (?).

Äthylester $C_{12}H_{21}O_2Br = (CH_3)_3C_5H_5(CH_2Br) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (RUPE, JÄGGI, *Helv.* **3**, 661). — Öl. Erstarrt in der Kälte; F: 9—10°. Kp_{13}: 142—143°. — Gibt beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung 1.2.2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester. Liefert beim Erwärmen mit Chinolin, Anilin oder Dimethylanilin auf dem Wasserbad α-Campholid (Syst. Nr. 2460).

Phenylester $C_{16}H_{21}O_2Br = (CH_3)_3C_5H_5(CH_2Br) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen des Chlorids mit Phenol und wasserfreiem Kaliumcarbonat in Benzol (RUPE, JÄGGI, *Helv.* **3**, 661). — Platten (aus Benzin). F: 46—47°. Kp_{11}: 204°.

Chlorid $C_{10}H_{16}OClBr = (CH_3)_3C_5H_5(CH_2Br)\cdot COCl$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Phosphortrichlorid oder besser mit Thionylchlorid (RUPE, JÄGGI, *Helv.* **3**, 658). — Krystalle (aus Benzol). F: 57,5°. Kp_{11}: 142°.

Amid $C_{10}H_{18}ONBr = (CH_3)_3C_5H_5(CH_2Br)\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Äther). F: 207° (RUPE, JÄGGI, *Helv.* **3**, 659). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Essigester.

b) ***Inaktive Form, dl-Campholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CO_2H$ (H 37). *B.* Neben dl-Isocampholsäure und anderen Produkten bei 30-stdg. Erhitzen von dl-Campher mit Kaliumhydroxyd auf 300—310° (LIPP, *B.* **55**, 1891). — Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes in wäßr. Lösung bei 18°: L.

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_4C_5H_5\cdot COCl$. Kp_{10}: 88,2—89° (LIPP, *B.* **55**, 1892). — Reagiert mit Brom im Rohr bei 100° unter Entwicklung von 1 Mol Bromwasserstoff.

10. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-essigsäure-(5) oder 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Isocampholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2$, Formel I oder II (vgl. a.

I. $CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$, H_2C—CH_2 >$CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ II. $CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$, H_2C—CH_2 >$C(CH_3)\cdot CO_2H$

Nr. 8 und 9) (H 37). Isocampholsäure wird von v. BRAUN, HEYMONS (*B.* **61**, 1089, 2277; vgl. a. SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* **206** [1938], 1023) als Stereoisomeres der Dihydro-α-campholensäure (Formel I), von LIPP, REINARTZ (*Helv.* **10**, 611; vgl. a. LIPP, *B.* **55**, 1886) als Stereoisomeres der Campholsäure (Formel II) angesehen. Vgl. a. die Vorbemerkung bei Dihydro-α-campholensäure (S. 16).

a) ***Rechtsdrehende Form, d-Isocampholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_4C_5H_5\cdot CO_2H$ (H 37). *B.* In geringer Menge bei 30-stdg. Erhitzen von d-Campholsäure mit Kaliumhydroxyd auf 280° (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* **5**, 772). — Bei der Darstellung durch Erhitzen von d-Campher mit Kaliumhydroxyd (H 37) trennt man von gleichzeitig entstandener d-Campholsäure durch fraktionierte Veresterung mit alkoh. Salzsäure (R., B., *Helv.* **5**, 768; v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **61**, 1090). — Öl. Kp_9: 141°; D_4^{20}: 0,9789; n_α^{20}: 1,4583; n_D^{20}: 1,4606; n_β^{20}: 1,4664 (R., B.). $[\alpha]_D^{20}$: +30,36° (unverdünnt), +26,3° (Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in Substanz und in Benzol-Lösung: R., B., *Helv.* **5**, 770. — Sehr beständig gegen kalte Permanganat-Lösung (R., B.). Bei ca. 30-stdg. Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad entsteht d-Camphersäure in mäßiger Ausbeute (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* **5**, 772; vgl. dagegen v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **61**, 1092). Reagiert heftig mit Brom und rotem Phosphor unter Bildung von Brom-d-isocampholsäurebromid, das sich mit Äther zum entsprechenden Äthylester umsetzt (R., B.). Wird durch alkoh. Salzsäure leichter verestert als d-Campholsäure (R., B., *Helv.* **5**, 768; v. B., H., *B.* **61**, 1090).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?) (H 37). Schwach pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 103° (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* **5**, 771). D_4^{20}: 0,9426; n_α^{20}: 1,4438; n_D^{20}: 1,4457; n_β^{20}: 1,4508 (R., B.). $[\alpha]_D^{20}$: +26,64° (unverdünnt); Rotationsdispersion: R., B. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam β-[2.2.3-Trimethyl-cyclopentyl]-äthylalkohol in ca. 50%iger Ausbeute (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **61**, 2278).

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot COCl$ (?) (H 37). *B.* Aus d-Isocampholsäure und Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* **5**, 769). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 103°.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (?) (H 38). F: 112° (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* **5**, 769). Kp_{14}: 192—193°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin.

Äthylamid $C_{12}H_{23}ON = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Aus dem Chlorid und Äthylamin in Benzol (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **61**, 1090). — F: 41—42°. Kp_{12}: 175—176°. Gibt mit Phosphorpentachlorid Dichlor-d-isocampholsäure-äthylimidchlorid.

Dichlor-d-isocampholsäure-äthylamid $C_{12}H_{21}ONCl_2 = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CCl_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Durch Zersetzung des Äthylimidchlorids mit Wasser (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **61**, 1091). — F: 73—77°. $Kp_{0,2}$: 125—127°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Gibt bei 3-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° eine ungesättigte Säure $C_{10}H_{15}O_2Cl$ (gelbliches Öl; $Kp_{0,3}$: 125°) und andere Produkte.

Dichlor-d-isocampholsäure-äthylimidchlorid $C_{12}H_{20}NCl_3 = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CCl_2\cdot CCl:N\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf d-Isocampholsäureäthylamid (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **61**, 1091). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{15}: 145—150° (unter geringer Zersetzung).

Brom-d-isocampholsäure-äthylester $C_{12}H_{21}O_2Br = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Beim Behandeln von d-Isocampholsäure mit Brom und rotem Phosphor, Eintragen des entstandenen Bromids in eiskalten absoluten Alkohol und nachfolgenden Kochen (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* **5**, 773). — Öl von intensivem pfefferminzartigem Geruch. Kp_8: 125,5°. — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge neben anderen Produkten eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (s. u.).

Säure $C_{10}H_{16}O_2$. *B.* s. o. — Öl. Erstarrt nicht bis —15°; Kp_8: 146—147° (RUPE, BRIELLMANN, *Helv.* **5**, 774). D_4^{20}: 1,0374. $[\alpha]_D$: +15,88°. — Entfärbt Permanganat-Lösung. Liefert beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung eine gesättigte Säure $C_{10}H_{16}O_5$ (dickes Öl; Kp_8: 158—166°; $CaC_{10}H_{14}O_5 + 2H_2O$, Nadeln aus verd. Alkohol). — Silbersalz $AgC_{10}H_{15}O_2$. Nadeln.

b) ***Inaktive Form, dl-Isocampholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge neben dl-Campholsäure und anderen Produkten bei 30-stdg. Erhitzen von dl-Campher mit Kaliumhydroxyd auf 300—310° (LIPP, *B.* **55**, 1891). — Öl. Kp_{11}: 140—142° (korr.) (L.). — Beständig gegen Brom in Chloroform. — Natriumsalz. Mikrokrystallinisch (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 18°: L.

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot COCl$ (?). Kp_{10}: 88—89° (korr.) (LIPP, *B.* **55**, 1892). — Reagiert mit Brom im Rohr bei 100° unter Entwicklung von 1 Mol Bromwasserstoff (L., *B.* **55**, 1887, 1892).

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_3C_5H_6 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (?). Prismen (aus Wasser). F: 109—110° (korr.) (LIPP, *B.* **55**, 1892).

11. ***1.1-Dimethyl-3-isobutyl-cyclopropan-carbonsäure-(2), Dihydrochrysanthemumsäure,*** Dihydropyrethronsäure $C_{10}H_{18}O_2$ =
$(CH_3)_2C<\begin{matrix} CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei der Hydrierung von Chrysanthemumsäure (S. 45) in Gegenwart von kolloidem Palladium in verd. Alkohol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 205) oder in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 206; *C.* **1926** I, 693; vgl. ST., RU., REUSS, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 17, S. 5; *C.* **1927** II, 2282). — Öl. Kp_{10}: 124—126° (ST., RU.). — $Ba(C_{10}H_{17}O_2)_2$ (Y.).

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot COCl$. Kp_{12}: 89—90° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 205).

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 132—132,5° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 205), 133° (YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 208; *C.* **1926** I, 693).

12. ***Dekanaphthensäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = C_9H_{17} \cdot CO_2H$ (vgl. H 38; E I 19). Thermische Zersetzung des Phenylesters einer Dekanaphthensäure aus galizischem Erdöl: SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1136.

8. Carbonsäuren $C_{11}H_{20}O_2$.

1. ***2.4.6-Trimethyl-cycloheptan-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{20}O_2$ =
$\begin{matrix} CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ | \\ H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix}>CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Hydrierung von 2.4.6-Trimethyl-cycloheptatrien-carbonsäure-(1) in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, *B.* **53**, 873). — Geruchloses Öl.

Amid $C_{11}H_{21}ON = (CH_3)_3C_7H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus 40%igem Alkohol). F: 148° (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, *B.* **53**, 873).

2. ***4-Cyclohexyl-butan-carbonsäure-(1), δ-Cyclohexyl-n-valeriansäure*** $C_{11}H_{20}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [γ-Cyclohexyl-propyl]-malonsäure bei ca. 115° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2391). — F: 6—8°. Kp_5: 151—153°. D_4^{25}: 0,9589. n_D^{25}: 1,4570. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

3. ***1-Cyclohexyl-butan-carbonsäure-(2), Äthyl-hexahydrobenzyl-essigsäure, α-Hexahydrobenzyl-buttersäure*** $C_{11}H_{20}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Äthyl-hexahydrobenzyl-malonsäure auf ca. 155° (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1478). — Kp_2: 131—132°. D_4^{25}: 0,9814. n_D^{25}: 1,4623. — Wirkung auf Bac. leprae: A., ST., ST., *Am. Soc.* **50**, 1475.

4. ***5-Methyl-2-isopropyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), p-Menthan-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{———} CH_2}{CH_2\cdot CH(CO_2H)}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. Feste Form (H 38; E I 19). *B.* Beim Erhitzen des Nitrils mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge auf 150° (Lück, *Apoth.-Ztg.* **36**, 279; *C.* **1921** III, 721). — Gibt beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure 5-Methyl-2-isopropyl-hexahydrobenzaldehyd. — Kaliumsalz. Gelbliche Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Nitril, 3-Cyan-p-menthan $C_{11}H_{19}N = (C_3H_7)(CH_3)C_6H_9\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Chlor-p-menthan mit Kaliumcyanid auf dem Wasserbad (Lück, *Apoth.-Ztg.* **36**, 279; *C.* **1921** III, 721). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol).

5. ***5-Cyclopentyl-pentan-carbonsäure-(1), ε-Cyclopentyl-n-capronsäure*** $C_{11}H_{20}O_2 = C_5H_9\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [δ-Cyclopentyl-butyl]-malonsäure auf 160—180° (Yohe, Adams, *Am. Soc.* **50**, 1506). — F: 33—33,5°. $Kp_{1,8}$: 133—135°. D_4^{35}: 0,9518. n_D^{35}: 1,4549. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* **50**, 1504.

6. ***1-Cyclopentyl-pentan-carbonsäure-(3), γ-Cyclopentyl-diäthylessigsäure, α-Äthyl-γ-cyclopentyl-buttersäure*** $C_{11}H_{20}O_2 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-malonsäure bei 160—180° (Yohe, Adams, *Am. Soc.* **50**, 1507). — $Kp_{1,3}$: 122—124,5°. D_4^{20}: 0,9602. n_D^{20}: 1,4590. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* **50**, 1504.

7. ***1-Cyclopropyl-heptan-carbonsäure-(2), α-Cyclopropylmethyl-önanthsäure*** $C_{11}H_{20}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C}{H_2C}{>}CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Amyl-cyclopropylmethyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und nachfolgendes Erhitzen (Arvin, Adams, *Am. Soc.* **50**, 1985). — $Kp_{1,4}$: 112—115°. D_4^{20}: 0,9375. n_D^{20}: 1,4469. — Wirkung auf Bac. leprae: Ar., Ad., *Am. Soc.* **50**, 1983.

8. ***Hendekanaphthensäure (Undekanaphthensäure)*** $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot CO_2H$. Präparat aus Baku-Erdöl (H 39; vgl. a. E I 19). Flüssigkeit von schwachem, an höhere Fettsäuren erinnernden Geruch. $Kp_{763,5}$: 271—272° (Komppa, *B.* **62**, 1567). D_4^{20}: 0,9707. n_D^{20}: 1,4624; n_α^{20}: 1,4602; n_β^{20}: 1,4682; n_γ^{20}: 1,4729.

Methylester $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 39; vgl. a. E I 20). Gleicht dem Äthylester. Kp_{763}: 236—237° (Komppa, *B.* **62**, 1567). D_4^{20}: 0,9353. n_D^{20}: 1,4498; n_α^{20}: 1,4476; n_β^{20}: 1,4554; n_γ^{20}: 1,4598.

Äthylester $C_{13}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (vgl. H 39). Flüssigkeit von charakteristischem Fruchtgeruch. Kp_{762}: 247—248,5° (Komppa, *B.* **62**, 1567). D_4^{20}: 0,9236. n_D^{20}: 1,4482; n_α^{20}: 1,4458; n_β^{20}: 1,4537; n_γ^{20}: 1,4580.

Chlorid $C_{11}H_{19}OCl = C_{10}H_{19}\cdot COCl$ (vgl. E I 20). Kp_8: 106,5—108° (Komppa, *B.* **62**, 1564).

9. Carbonsäuren $C_{12}H_{22}O_2$.

1. ***5-Cyclohexyl-pentan-carbonsäure-(1), ε-Cyclohexyl-n-capronsäure*** $C_{12}H_{22}O_2 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* Aus [δ-Cyclohexyl-butyl]-malonsäure bei ca. 145° (Hiers, Adams, *Am. Soc.* 48, 2391). — F: 33—34°. Kp_4: 157—158°. D_4^{38}: 0,9506. n_D^{38}: 1,4580. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

2. ***1-Cyclohexyl-pentan-carbonsäure-(2), α-Hexahydrobenzyl-n-valeriansäure, Propyl-hexahydrobenzyl-essigsäure*** $C_{12}H_{22}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propyl-hexahydrobenzyl-malonsäure bei ca. 170° (Adams, Stanley, Stearns, *Am. Soc.* **50**, 1478). — $Kp_{4,5}$: 141—143°. D_4^{25}: 0,9720. n_D^{25}: 1,4628. — Wirkung auf Bac. leprae: A., St., St., *Am. Soc.* **50**, 1475.

3. ***1-Cyclohexyl-pentan-carbonsäure-(3), γ-Cyclohexyl-diäthylessigsäure, Äthyl-hexahydro-β-phenäthyl-essigsäure, α-Äthyl-γ-cyclohexyl-buttersäure*** $C_{12}H_{22}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure bei ca. 140° (Adams, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2938). — Kp_3: 121—124°. D_4^{25}: 0,9619. n_D^{25}: 1,4613. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2936.

4. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexan-essigsäure-(3), 5-Methyl-2-isopropyl-cyclohexylessigsäure, Menthylessigsäure*** $C_{12}H_{22}O_2 = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3) \text{———} CH_2}{CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]}{>}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 39). *B.* In geringer Menge neben anderen

Verbindungen beim Behandeln von Menthanol-(3)-essigsäure-(3)-äthylester mit Zinkstaub und Bromwasserstoff in Eisessig und folgenden Verseifen in alkal. Lösung (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* 465, 70). — Flüssigkeit von fettsäureähnlichem Geruch. Kp_{10}: 164—166°. D_4^{21}: 0,9761. n_D^{21}: 1,4698. $[\alpha]_D^{21}$: +18° (unverdünnt).

5. ***1-Cyclopentyl-hexan-carbonsäure-(3), α-Propyl-γ-cyclopentyl-buttersäure, Propyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-essigsäure*** $C_{12}H_{22}O_2 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-malonsäure bei 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — $Kp_{1,9}$: 130—132°. D_4^{20}: 0,9533. n_D^{20}: 1,4595. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

6. ***1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopentan-[β-propionsäure]-(2), β-[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäure*** $C_{12}H_{22}O_2$ = $CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 $>C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Hydrierung von β-[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-acrylsäure (aus d-Campholsäure) bei Gegenwart von Nickel in wäßr. Alkohol (RUPE, LÄUGER, *Helv.* 3, 292). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 89,5° bis 90°. $[\alpha]_D^{20}$: +48,38° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Benzol-Lösung: R., L. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Alkohol und Eisessig, löslich in Ligroin. — $Mg(C_{12}H_{21}O_2)_2$. Blätter (aus Wasser).

Äthylester $C_{14}H_{26}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{12}: 138° (RUPE, LÄUGER, *Helv.* 3, 294). D_4^{20}: 0,9407. $[\alpha]_D^{20}$: +40,95° (unverdünnt), +41,7° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Substanz und in Benzol-Lösung: R., L.

Chlorid $C_{12}H_{21}OCl = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. Öl von schwachem Geruch. Kp_{12}: 129° (RUPE, LÄUGER, *Helv.* 3, 294).

β-Brom-β-[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäure-äthylester $C_{14}H_{25}O_2Br = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Phosphortribromid auf β-Oxy-β-[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäureäthylester (aus d-Campholsäure) unter Kühlung (RUPE, LÄUGER, *Helv.* 3, 290). — Nicht rein erhalten. Gelbes Öl. — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in den Äthylester der rechtsdrehenden β-[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-acrylsäure über.

7. ***1.2.2-Trimethyl-3-isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Dimethylcampholsäure*** $C_{12}H_{22}O_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 $>C(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 39; E I 20). Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, KURTZ, *B.* 67 [1934], 227.

Äthylester $C_{14}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Dimethylcampholsäure mit Thionylchlorid und Umsetzen des Chlorids mit absol. Alkohol (HALLER, RAMART, *C. r.* 178, 684). — Kp_{24}: 138°. $[\alpha]_D^{25}$: +37,2° (unverdünnt).

Phenylester $C_{18}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Dimethylcampholsäure mit Thionylchlorid und Umsetzen des Chlorids mit Natriumphenolat (HALLER, RAMART, *C. r.* 178, 685). — Kp_{30}: 190—195°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Dimethylcampholalkohol (E II 6, 57).

Amid $C_{12}H_{23}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 39; E I 20). Piezoelektrizität: LUCAS, *C. r.* 178, 1892. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Dimethylcampholsäurenitril und geringe Mengen Dimethylcampholylamin (Syst. Nr. 1594) (HALLER, RAMART, *C. r.* 178, 683). Dimethylcampholsäurenitril entsteht auch bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid, zuletzt in siedendem Toluol (RAMART, LACLÔTRE, ANAGNOSTOPOULOS, *C. r.* 185, 283).

Nitril $C_{12}H_{21}N = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp: 245° bis 247°; Kp_{14}: 131—133°; $[\alpha]_D^{25}$: +3,2° (unverdünnt) (HALLER, RAMART, *C. r.* 178, 683). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Dimethylcampholylamin (Syst. Nr. 1594).

8. ***1-Cyclopropyl-octan-carbonsäure-(2), n-Hexyl-cyclopropylmethyl-essigsäure, α-Cyclopropylmethyl-caprylsäure*** $C_{12}H_{22}O_2$ = H_2C / H_2C $>CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim Verseifen von n-Hexyl-cyclopropylmethyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der entstandenen, nicht näher beschriebenen Säure (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — $Kp_{1,8}$: 130—132°. D_4^{20}: 0,9253. n_D^{20}: 1,4498. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1983.

9. ***Dodekanaphthensäure*** $C_{12}H_{22}O_2 = C_{11}H_{21} \cdot CO_2H$ (vgl. E I 20). *V.* Im japanischen Erdöl von Echigo-Nishiyama (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 47, 2369). — Kp_9: 168—170°. D_4^{15}: 0,9712. n_D^{15}: 1,4697.

Methylester $C_{13}H_{24}O_2 = C_{11}H_{21}\cdot CO_2\cdot CH_3$ (vgl. E I 20). Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 265—266°; Kp_9: 127—129° (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 47, 2370). D_4^{15}: 0,9412. n_D^{15}: 1,4579.

10. Carbonsäuren $C_{13}H_{24}O_2$.

1. ***6-Cyclohexyl-hexan-carbonsäure-(1), ζ-Cyclohexyl-önanthsäure*** $C_{13}H_{24}O_2 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$. *B.* Aus [ε-Cyclohexyl-n-amyl]-malonsäure bei ca. 140° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2391). — F: 25—26°. Kp_4: 171—172°. D_4^{30}: 0,9436. n_D^{30}: 1,4588. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

2. ***1-Cyclohexyl-hexan-carbonsäure-(1), α-Cyclohexyl-önanthsäure, n-Amyl-cyclohexyl-essigsäure*** $C_{13}H_{24}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Verseifen von n-Amyl-cyclohexyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_3: 136—139°. D_4^{25}: 0,9544. n_D^{25}: 1,4640. — Wirkung auf Bac. leprae: A., ST., ST., *Am. Soc.* 50, 1475.

3. ***1-Cyclohexyl-hexan-carbonsäure-(2), α-Hexahydrobenzyl-n-capronsäure, Butyl-hexahydrobenzyl-essigsäure*** $C_{13}H_{24}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyl-hexahydrobenzyl-malonsäure bei ca. 160° (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_3: 133—136°. D_4^{25}: 0,9564. n_D^{25}: 1,4620. — Wirkung auf Bac. leprae: A., ST., ST., *Am. Soc.* 50, 1475.

4. ***1-Cyclohexyl-hexan-carbonsäure-(3), α-Propyl-γ-cyclohexyl-buttersäure, Propyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure, Propyl-hexahydro-β-phenäthyl-essigsäure*** $C_{13}H_{24}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Propyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure bei ca. 160° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2: 122—125°. D_4^{25}: 0,9486. n_D^{25}: 1,4623. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

5. ***1-Cyclohexyl-hexan-carbonsäure-(4), α-Äthyl-δ-cyclohexyl-n-valeriansäure, Äthyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-essigsäure*** $C_{13}H_{24}O_2 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäure bei ca. 170° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2: 146—147°. D_4^{25}: 0,9509. n_D^{25}: 1,4622. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

6. ***1-Cyclopentyl-heptan-carbonsäure-(3), α-Butyl-γ-cyclopentyl-buttersäure, Butyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-essigsäure*** $C_{13}H_{24}O_2 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-malonsäure bei 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — Kp_1: 136—137°. D_4^{20}: 0,9435. n_D^{20}: 1,4608. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

7. ***Methyläthylcampholsäure*** $C_{13}H_{24}O_2$ (E I 21). Ist analog Dimethylcampholsäure (S. 22) als 1.2.2-Trimethyl-3-sek.-butyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)

$C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$
H_2C——CH_2 $>C(CH_3)\cdot CO_2H$ zu formulieren.

8. ***1-Cyclopropyl-nonan-carbonsäure-(2), α-Cyclopropylmethyl-pelargonsäure, n-Heptyl-cyclopropylmethyl-essigsäure*** $C_{13}H_{24}O_2 =$ H_2C/H_2C $>CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Beim Verseifen von n-Heptyl-cyclopropylmethyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — Kp_2: 136—139°. D_4^{20}: 0,9236. n_D^{20}: 1,4509. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1983.

9. ***Tridekanaphthensäure*** $C_{13}H_{24}O_2 = C_{12}H_{23}\cdot CO_2H$ (vgl. H 39; E I 21). Zwei Präparate aus japanischen Erdölen zeigten a) Kp_9: 167—169°; D_4^{15}: 0,9916; n_D^{15}: 1,4784 (aus Akita-Kurokawa-Öl) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 45, 754) und b) Kp_9: 177—179°; D_4^{15}: 0,9736; n_D^{15}: 1,4727 (aus Echigo-Nishiyama-Öl) (T., N., *Am. Soc.* 47, 2369).

Methylester $C_{14}H_{26}O_2 = C_{12}H_{23}\cdot CO_2\cdot CH_3$ (vgl. E I 22). Kp_{760}: 262—263°; Kp_9: 124° bis 126°; D_4^{15}: 0,9622; n_D^{15}: 1,4663 (aus der Säure a) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 45, 755). Kp_{760}: 277—278°; Kp_9: 136—138°; D_4^{15}: 0,9443; n_D^{15}: 1,4612 (aus der Säure b) (T., N., *Am. Soc.* 47, 2369).

11. Carbonsäuren $C_{14}H_{26}O_2$.

1. ***7-Cyclohexyl-heptan-carbonsäure-(1), η-Cyclohexyl-caprylsäure*** $C_{14}H_{26}O_2 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus [ζ-Cyclohexyl-n-hexyl]-malonsäure bei ca. 140° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2391). — F: 37—38°. Kp_4: 182—183°. D_4^{30}: 0,9359. n_D^{30}: 1,4598. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

2. ***1-Cyclohexyl-heptan-carbonsäure-(1), α-Cyclohexyl-caprylsäure, n-Hexyl-cyclohexyl-essigsäure*** $C_{14}H_{26}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Hexyl-cyclohexyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1478). — Kp_3: 145—149°. D_4^{25}: 0,9449. n_D^{25}: 1,4641. — Wirkung auf Bac. leprae: A., ST., ST., *Am. Soc.* **50**, 1475.

3. ***1-Cyclohexyl-heptan-carbonsäure-(2), α-Hexahydrobenzyl-önanthsäure, n-Amyl-hexahydrobenzyl-essigsäure*** $C_{14}H_{26}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Amyl-hexahydrobenzyl-malonsäure bei ca. 160° (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1478). — Kp_3: 139—142°. D_4^{25}: 0,9516. n_D^{25}: 1,4630. — Wirkung auf Bac. leprae: A., ST., ST., *Am. Soc.* **50**, 1475.

4. ***1-Cyclohexyl-heptan-carbonsäure-(3), α-[Hexahydro-β-phenäthyl]-n-capronsäure, Butyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure, Butyl-hexahydro-β-phenäthyl-essigsäure*** $C_{14}H_{26}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure bei ca. 160° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2938). — Kp_4: 139—142°. D_4^{25}: 0,9410. n_D^{25}: 1,4624. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2936.

5. ***1-Cyclohexyl-heptan-carbonsäure-(4), α-Propyl-δ-cyclohexyl-n-valeriansäure, γ-Cyclohexyl-dipropylessigsäure*** $C_{14}H_{26}O_2 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäure bei ca. 155° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2938). — Kp_2: 148—150°. D_4^{25}: 0,9419. n_D^{25}: 1,4627. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2936.

6. ***1-Cyclohexyl-heptan-carbonsäure-(5), α-Äthyl-ε-cyclohexyl-n-capronsäure, Äthyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-essigsäure*** $C_{14}H_{26}O_2 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-malonsäure bei ca. 160° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2938). — Kp_3: 173—175°. D_4^{25}: 0,9447. n_D^{25}: 1,4622. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2936.

7. ***1-Cyclopentyl-octan-carbonsäure-(1), α-Cyclopentyl-pelargonsäure, α-n-Heptyl-cyclopentylessigsäure*** $C_{14}H_{26}O_2 = C_5H_9\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Heptyl-cyclopentyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1507). — $Kp_{1,4}$: 155—160°. D_4^{20}: 0,9312. n_D^{20}: 1,4594. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* **50**, 1504.

8. ***1-Cyclopentyl-octan-carbonsäure-(3), α-[β-Cyclopentyl-äthyl]-önanthsäure, n-Amyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-essigsäure*** $C_{14}H_{26}O_2 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Amyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-malonsäure bei 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1507). — $Kp_{1,9}$: 150—154°. D_4^{20}: 0,9360. n_D^{20}: 1,4610. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* **50**, 1504.

9. ***Diäthylcampholsäure*** $C_{14}H_{26}O_2$ (E I 21). Ist analog Dimethylcampholsäure (S. 22) als 1.2.2-Trimethyl-3-diäthylmethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)

$$\begin{array}{l}(C_2H_5)_2CH\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\\ \qquad\quad H_2C\text{——}CH_2\end{array}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$$ zu formulieren.

10. ***1-Cyclopropyl-decan-carbonsäure-(2), α-Cyclopropylmethyl-caprinsäure, n-Octyl-cyclopropylmethyl-essigsäure*** $C_{14}H_{26}O_2 =$ $\begin{array}{l}H_2C\\ H_2C\end{array}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Octyl-cyclopropylmethyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1985). — $Kp_{2,1}$: 146—149°. D_4^{20}: 0,9142. n_D^{20}: 1,4529. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* **50**, 1983.

11. ***Tetradekanaphthensäure*** $C_{14}H_{26}O_2 = C_{13}H_{25}\cdot CO_2H$ (vgl. E I 21). Zwei Präparate aus japanischen Erdölen zeigten a) Kp_9: 178—180°; D_4^{15}: 0,9930; n_D^{15}: 1,4807 (aus Akita-Kurokawa-Öl) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* **45**, 756) und b) Kp_9: 186—188°; D_4^{15}: 0,9762; n_D^{15}: 1,4759 (aus Echigo-Nishiyama-Öl) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* **47**, 2370).

Methylester $C_{15}H_{28}O_2 = C_{13}H_{25}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{760}: 277—278°; Kp_9: 135—137°; D_4^{15}: 0,9644; n_D^{15}: 1,4686 (aus der Säure a) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* **45**, 755). Kp_{760}: 289—290°; Kp_9: 145,5° bis 147,5°; D_4^{15}: 0,9491; n_D^{15}: 1,4647 (aus der Säure b) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* **47**, 2370).

12. Carbonsäuren $C_{15}H_{28}O_2$.

1. ***8-Cyclohexyl-octan-carbonsäure-(1), ϑ-Cyclohexyl-pelargonsäure, ϑ-Cyclohexyl-n-nonylsäure*** $C_{15}H_{28}O_2 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 8-Cyclo-

hexyl-octanol-(8)-carbonsäure-(1)-methylester mit Phosphortribromid, kocht mit alkoh. Kalilauge und hydriert bei Gegenwart von Platinoxyd unter 2—3 Atm. Druck in Alkohol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2391). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 45,5—46,5°. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

2. ***1 - Cyclohexyl - octan - carbonsäure - (1), α - Cyclohexyl - pelargonsäure, n-Heptyl-cyclohexyl-essigsäure*** $C_{15}H_{28}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Heptyl-cyclohexyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der gebildeten Säure (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_2: 148—152°. D_4^{25}: 0,9350. n_D^{25}: 1,4641. — Wirkung auf Bac. leprae: A., ST., ST., *Am. Soc.* 50, 1475.

3. ***1 - Cyclohexyl - octan - carbonsäure - (2), α - Hexahydrobenzyl - caprylsäure, n - Hexyl - hexahydrobenzyl - essigsäure*** $C_{15}H_{28}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_3: 174—175°. D_4^{25}: 0,9448. n_D^{25}: 1,4627. — Wirkung auf Bac. leprae: A., ST., ST., *Am. Soc.* 50, 1475.

4. ***1 - Cyclohexyl - octan - carbonsäure - (3), α-n-Amyl-γ-cyclohexyl-buttersäure, n - Amyl - [β - cyclohexyl - äthyl] - essigsäure, n - Amyl - hexahydro-β - phenäthyl - essigsäure*** $C_{15}H_{28}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Amyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure bei ca. 150° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_5: 182—185°. D_4^{25}: 0,9350. n_D^{25}: 1,4626. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

5. ***1 - Cyclohexyl - octan - carbonsäure - (4), α - Butyl - δ - cyclohexyl - valeriansäure, Butyl - [γ - cyclohexyl - propyl] - essigsäure*** $C_{15}H_{28}O_2 = C_6H_{11}\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäure bei ca. 165° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2: 153—154°. D_4^{25}: 0,9317. n_D^{25}: 1,4630. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

6. ***1-Cyclohexyl-octan-carbonsäure-(5), α-Propyl-ε-cyclohexyl-n-capronsäure, Propyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-essigsäure*** $C_{15}H_{28}O_2 = C_6H_{11}\cdot [CH_2]_4\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-malonsäure bei ca. 165° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_1: 156—158°. D_4^{25}: 0,9408. n_D^{25}: 1,4627. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

7. ***1 - Cyclopentyl - nonan - carbonsäure - (1), α - Cyclopentyl - caprinsäure, n - Octyl - cyclopentyl - essigsäure*** $C_{15}H_{28}O_2 = C_5H_9\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Octyl-cyclopentyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der erhaltenen Säure auf 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — Kp_2: 166—169°. D_4^{20}: 0,9279. n_D^{20}: 1,4609. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

8. ***1 - Cyclopentyl - nonan - carbonsäure - (3), α - n - Hexyl - γ - cyclopentylbuttersäure, n - Hexyl - [β - cyclopentyl - äthyl] - essigsäure*** $C_{15}H_{28}O_2 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Hexyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-malonsäure bei 160° bis 180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — $Kp_{1,9}$: 157—161°. D_4^{20}: 0,9303. n_D^{20}: 1,4616. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

9. ***1 - Cyclopropyl - undecan - carbonsäure - (2), α - Cyclopropylmethyl - n-undecylsäure, α-n-Nonyl-β-cyclopropyl-propionsäure, n-Nonyl-cyclopropylmethyl - essigsäure*** $C_{15}H_{28}O_2 = \frac{H_2C}{H_2C}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Nonyl-cyclopropylmethyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — $Kp_{2,3}$: 162—164°. D_4^{20}: 0,9105. n_D^{20}: 1,4545. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1983.

10. ***Pentadekanaphthensäure*** $C_{15}H_{28}O_2 = C_{14}H_{27}\cdot CO_2H$ (vgl. H 40; E I 22). Zwei Präparate aus japanischen Erdölen zeigten a) Kp_9: 194—196°; D_4^{15}: 0,9776; n_D^{15}: 1,4784 (aus Echigo-Nishiyama-Öl) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 47, 2370). b) Kp_9: 191—192°; D_4^{15}: 0,9941; n_D^{15}: 1,4848 (aus Akita-Kurokawa-Öl) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 45, 756).

Methylester $C_{16}H_{30}O_2 = C_{14}H_{27}\cdot CO_2\cdot CH_3$ (vgl. E I 22). Kp_{760}: 300—301°; Kp_9: 155—157°; D_4^{15}: 0,9501; n_D^{15}: 1,4672 (aus der Säure a) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 47, 2370). Kp_{760}: 296—297°; Kp_9: 147—149°; D_4^{15}: 0,9659; n_D^{15}: 1,4728 (aus der Säure b) (TANAKA, NAGAI, *Am. Soc.* 45, 755).

13. Carbonsäuren $C_{16}H_{30}O_2$.

1. ***9 - Cyclohexyl - nonan - carbonsäure - (1), ι - Cyclohexyl - caprinsäure, ι - Cyclohexyl - decylsäure*** $C_{16}H_{30}O_2 = C_6H_{11}\cdot [CH_2]_9\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 9-Cyclo-

hexyl-nonanol-(9)-carbonsäure-(1)-methylester mit Phosphortribromid, kocht mit alkoh. Kalilauge und hydriert bei Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2392). — F: 52,5—53,5° (aus 70%igem Alkohol oder Petroläther umgelöst). — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

2. ***1-Cyclohexyl-nonan-carbonsäure-(1), α-Cyclohexyl-caprinsäure, α-Cyclohexyl-decylsäure, n-Octyl-cyclohexyl-essigsäure*** $C_{16}H_{30}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Octyl-cyclohexyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der gebildeten Säure (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_2: 158—161°. D_4^{25}: 0,9298. n_D^{25}: 1,4642. — Wirkung auf Bac. leprae: A., ST., ST., *Am. Soc.* 50, 1475.

3. ***1-Cyclohexyl-nonan-carbonsäure-(2), α-Hexahydrobenzyl-pelargonsäure, n-Heptyl-hexahydrobenzyl-essigsäure*** $C_{16}H_{30}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_3: 202—204°. D_4^{25}: 0,9393. n_D^{25}: 1,4632. — Wirkung auf Bac. leprae: A., ST., ST., *Am. Soc.* 50, 1475.

4. ***1-Cyclohexyl-nonan-carbonsäure-(3), n-Hexyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure, n-Hexyl-hexahydro-β-phenäthyl-essigsäure*** $C_{16}H_{30}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2: 174—177°. D_4^{25}: 0,9283. n_D^{25}: 1,4628. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

5. ***1-Cyclohexyl-nonan-carbonsäure-(4), α-n-Amyl-δ-cyclohexyl-n-valeriansäure, n-Amyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-essigsäure*** $C_{16}H_{30}O_2 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Amyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäure bei ca. 175° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_5: 188—192°. D_4^{25}: 0,9266. n_D^{25}: 1,4634. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

6. ***1-Cyclohexyl-nonan-carbonsäure-(5), α-Butyl-ε-cyclohexyl-n-capronsäure, Butyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-essigsäure*** $C_{16}H_{30}O_2 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-malonsäure bei ca. 140° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_4: 178—180°. D_4^{25}: 0,9300. n_D^{25}: 1,4631. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

7. ***10-Cyclopentyl-decan-carbonsäure-(1), κ-Cyclopentyl-undecylsäure, 1-Cyclopentyl-undecansäure-(11), Dihydro-hydnocarpussäure*** $C_{16}H_{30}O_2 = C_5H_9\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Hydrierung von Hydnocarpussäure bei Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2736) oder bei Gegenwart von kolloidem Platin + Palladium (DEAN, WRENSHALL, zitiert bei SH., A.). Man behandelt 10-Cyclopentyl-decanol-(9)-carbonsäure-(1)-methylester mit Phosphortribromid, kocht mit alkoh. Kalilauge und hydriert in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1088). Trennung von Dihydrochaulmoograsäure (S. 28) durch fraktionierte Fällung der Magnesiumsalze aus 70—80%igem Alkohol: BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57 [1929], 133. — Krystalle (aus 70%igem Alkohol oder Petroläther). F: 64—65° (SH., A.), 63° bis 63,5° (korr.) (N., A.), 62,5° (korr.) (B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 138). Ist bei 20° leicht löslich in 96%igem Alkohol; bei 0° lösen sich 2,221 g in 100 cm³; Löslichkeit in Petroläther bei 0° und 20°: B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 146. Schmelzdiagramm des binären Systems mit Dihydrochaulmoograsäure (Eutektikum bei 51,4° [korr.] und ca. 60 Gew.-% Dihydro-hydnocarpussäure): B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 139.

Methylester $C_{17}H_{32}O_2 = C_5H_9\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrierung von Hydnocarpussäure-methylester bei Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2737). — Kp_{10}: 187—188°. D_{25}^{25}: 0,9057. n_D^{20}: 1,4523.

Glycerin-tris-dihydrohydnocarpoat, Tridihydrohydnocarpin $C_{51}H_{92}O_6 = (C_5H_9\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_2CH\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_{10}\cdot C_5H_9$. *B.* Durch Einw. von Glycerintribromhydrin auf das Bleisalz der Dihydrohydnocarpussäure in Xylol bei 170—180° (BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57, 144; *C.* 1929 II, 1093). — Nadeln (aus Aceton). F: 39,2° (korr.). Bei 0° lösen sich 0,252 g in 100 cm³ Aceton; bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Aceton, Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol.

Dihydrohydnocarpussäure-amid $C_{16}H_{31}ON = C_5H_9\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Umsetzung von Dihydrohydnocarpussäure mit Phosphortrichlorid in Ligroin und anschließend mit konz. Ammoniak (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1088). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114,5° bis 115,5° (korr.).

8. ***1-Cyclopentyl-decan-carbonsäure-(1), α-Cyclopentyl-undecylsäure, n-Nonyl-cyclopentyl-essigsäure*** $C_{16}H_{30}O_2 = C_5H_9\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Nonyl-cyclopentyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen

der gebildeten Säure auf 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — F: 37—37,5° (unkorr.). $Kp_{1,4}$: 177—178°. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

9. ***1-Cyclopentyl-decan-carbonsäure-(3), α-n-Heptyl-γ-cyclopentyl-buttersäure, n-Heptyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-essigsäure*** $C_{16}H_{30}O_2 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Heptyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der gebildeten Säure auf 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — Kp_2: 167—169°. D_4^{20}: 0,9252. n_D^{20}: 1,4621. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

10. ***1-Cyclopropyl-dodecan-carbonsäure-(2), α-Cyclopropylmethyl-laurinsäure, n-Decyl-cyclopropylmethyl-essigsäure*** $C_{16}H_{30}O_2$ = H_2C/H_2C $>CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — $Kp_{2,7}$: 176—178°. D_4^{20}: 0,9064. n_D^{20}: 1,4553. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1983.

14. Carbonsäuren $C_{17}H_{32}O_2$.

1. ***10-Cyclohexyl-decan-carbonsäure-(1), κ-Cyclohexyl-undecylsäure, 1-Cyclohexyl-undecansäure-(11)*** $C_{17}H_{32}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 10-Cyclohexyl-decanol-(8)-carbonsäure-(1)-methylester mit Phosphortribromid, kocht mit alkoh. Kalilauge und hydriert in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1092, 2392). — Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 58—59°. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

2. ***1-Cyclohexyl-decan-carbonsäure-(1), α-Cyclohexyl-undecylsäure, n-Nonyl-cyclohexyl-essigsäure*** $C_{17}H_{32}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Nonyl-cyclohexyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_3: 167—171°. D_4^{25}: 0,9245. n_D^{25}: 1,4645. — Wirkung auf Bac. leprae: A., ST., ST., *Am. Soc.* 50, 1475.

3. ***1-Cyclohexyl-decan-carbonsäure-(2), α-Hexahydrobenzyl-caprinsäure, n-Octyl-hexahydrobenzyl-essigsäure*** $C_{17}H_{32}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_4: 186—190°. D_4^{25}: 0,9331. n_D^{25}: 1,4640. — Wirkung auf Bac. leprae: A., ST., ST., *Am. Soc.* 50, 1475.

4. ***1-Cyclohexyl-decan-carbonsäure-(3), α-n-Heptyl-γ-cyclohexyl-buttersäure, n-Heptyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure, n-Heptyl-hexahydro-β-phenäthyl-essigsäure*** $C_{17}H_{32}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2: 182—185°. D_4^{25}: 0,9222. n_D^{25}: 1,4631. — Bactericide Wirkung: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936; STANLEY, JAY, A., *Am. Soc.* 51, 1263.

5. ***1-Cyclohexyl-decan-carbonsäure-(4), α-n-Hexyl-δ-cyclohexyl-n-valeriansäure, n-Hexyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-essigsäure*** $C_{17}H_{32}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Hexyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäure bei ca. 160° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_8: 208—211°. D_4^{25}: 0,9221. n_D^{25}: 1,4638. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

6. ***1-Cyclohexyl-decan-carbonsäure-(5), α-n-Amyl-ε-cyclohexyl-n-capronsäure, α-n-Amyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-essigsäure*** $C_{17}H_{32}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus n-Amyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-malonsäure bei ca. 90° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_8: 207—209°. D_4^{25}: 0,9254. n_D^{25}: 1,4633. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

7. ***1-Cyclopentyl-undecan-carbonsäure-(1), α-Cyclopentyl-laurinsäure, n-Decyl-cyclopentyl-essigsäure*** $C_{17}H_{32}O_2 = C_5H_9 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Decyl-cyclopentyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — F: 34,5—36° (unkorr.). $Kp_{1,7}$: 189—190,5°. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

8. ***1-Cyclopentyl-undecan-carbonsäure-(3), α-n-Octyl-γ-cyclopentyl-buttersäure, n-Octyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-essigsäure*** $C_{17}H_{32}O_2 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — $Kp_{1,5}$: 173—176°. D_4^{20}: 0,9210. n_D^{20}: 1,4629. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504; STANLEY, JAY, A., *Am. Soc.* 51, 1264.

9. *1 - Cyclopropyl - tridecan - carbonsäure - (2), α-Cyclopropylmethyl-tridecylsäure, n-Undecyl-cyclopropylmethyl-essigsäure* $C_{17}H_{32}O_2$ = H_2C / H_2C >CH·CH_2·CH(CO_2H)·[CH_2]$_{10}$·CH_3. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — F: 27—28°. Kp_3: 186—189°. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1983.

15. Carbonsäuren $C_{18}H_{34}O_2$.

1. *11 - Cyclohexyl - undecan - carbonsäure - (1), λ - Cyclohexyl - laurinsäure, λ - Cyclohexyl - dodecylsäure* $C_{18}H_{34}O_2$ = C_6H_{11}·[CH_2]$_{11}$·CO_2H. *B.* Man behandelt 11-Cyclohexyl-undecanol-(9)-carbonsäure-(1)-methylester mit Phosphortribromid, kocht mit alkoh. Kalilauge und hydriert bei Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2392). — Krystalle (aus 75%igem Alkohol oder Petroläther). F: 61,5—62°. — Über bactericide Wirkung vgl. H., A., *Am. Soc.* 48, 2387.

2. *1 - Cyclohexyl - undecan - carbonsäure - (1), α - Cyclohexyl - laurinsäure, n - Decyl - cyclohexyl - essigsäure* $C_{18}H_{34}O_2$ = C_6H_{11}·CH(CO_2H)·[CH_2]$_9$·CH_3. *B.* Durch Verseifung von n-Decyl-cyclohexyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_2: 165—169°. D_4^{25}: 0,9224. n_D^{25}: 1,4649. — Bactericide Wirkung: A., STA., ST., *Am. Soc.* 50, 1475; STA., JAY, A., *Am. Soc.* 51, 1263.

3. *1 - Cyclohexyl - undecan - carbonsäure - (3), α - n - Octyl - γ - cyclohexyl-buttersäure, n-Octyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure, n-Octyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-essigsäure* $C_{18}H_{34}O_2$ = C_6H_{11}·CH_2·CH_2·CH(CO_2H)·[CH_2]$_7$·CH_3. *B.* Aus n-Octyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-malonsäure bei ca. 135° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_4: 193—196°. D_4^{25}: 0,9193. n_D^{25}: 1,4640. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936; STANLEY, JAY, A., *Am. Soc.* 51, 1264.

4. *1 - Cyclohexyl - undecan - carbonsäure - (4), α - n - Heptyl - δ - cyclohexyl-n - valeriansäure, n - Heptyl - [γ - cyclohexyl - propyl] - essigsäure* $C_{18}H_{34}O_2$ = C_6H_{11}·[CH_2]$_3$·CH(CO_2H)·[CH_2]$_6$·CH_3. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_2: 199—203°. D_4^{25}: 0,9137. n_D^{25}: 1,4642. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

5. *1 - Cyclohexyl - undecan - carbonsäure - (5), α - n - Hexyl - ε - cyclohexyl-capronsäure, n-Hexyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-essigsäure* $C_{18}H_{34}O_2$ = C_6H_{11}·[CH_2]$_4$·CH(CO_2H)·[CH_2]$_5$·CH_3. *B.* Durch Verseifung von n-Hexyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2938). — Kp_1: 187—189°. D_4^{25}: 0,9191. n_D^{25}: 1,4638. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

6. *12 - Cyclopentyl - dodecan - carbonsäure - (1), μ - Cyclopentyl - tridecylsäure, Dihydrochaulmoograsäure* $C_{18}H_{34}O_2$ = C_5H_9·[CH_2]$_{12}$·CO_2H (H 40). Zur Konstitution vgl. noch SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2733. — *B.* Durch Hydrierung von Chaulmoograsäure bei Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (SH., A., *Am. Soc.* 47, 2736). Man behandelt 12-Cyclopentyl-dodecanol-(12)-carbonsäure-(1)-methylester mit Phosphortribromid, kocht mit alkoh. Kalilauge und hydriert in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol bei 2—3 Atm. Druck (NOLLER, A., *Am. Soc.* 48, 1088). — Trennung von Dihydrohydnocarpussäure (S. 26) durch fraktionierte Fällung der Magnesiumsalze aus 70—80%igem Alkohol: BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57 [1929], 133. — F: 71,3° (korr.) (B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 138). 100 cm³ 96%iger Alkohol lösen bei 0° 0,362, bei 20° 1,886 g; Löslichkeit in Petroläther bei 0° und 20°: B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 146. Schmelzdiagramm des binären Systems mit Dihydro-hydnocarpussäure (Eutektikum bei 51,4° [korr.] und ca. 40 Gew.-% Dihydrochaulmoograsäure): B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 139.

Dihydrochaulmoograsäure - methylester $C_{19}H_{36}O_2$ = C_5H_9·[CH_2]$_{12}$·CO_2·CH_3 (H 40). *B.* Durch Hydrierung von Chaulmoograsäure-methylester bei Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2736). — F: 27°. Kp_{10}: 204—205°. D_{25}^{30}: 0,9018. n_D^{30}: 1,4536.

Glycerin-α.α'-bis-dihydrochaulmoogroat, α.α'-Di-dihydrochaulmoogrin $C_{39}H_{72}O_5$ = (C_5H_9·[CH_2]$_{12}$·CO·O·CH_2)$_2$CH·OH. *B.* Durch Einw. von α-Dichlorhydrin auf das Bleisalz der Dihydrochaulmoograsäure in Xylol bei 160—170° (BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57, 145; *C.* 1929 II, 1093). — Blättchen. F: 60,7° (korr.).

Glycerin - bis - dihydrohydnocarpoat-dihydrochaulmoogroat, Dihydrochaulmoogro-bis-dihydrohydnocarpin $C_{53}H_{96}O_6$ = C_5H_9·[CH_2]$_{12}$·CO·O·CH_2·CH(O·CO·[CH_2]$_{10}$·C_5H_9)·CH_2·O·CO·

$[CH_2]_{10} \cdot C_5H_9$ oder $(C_5H_9 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot C_5H_9$. *B.* Bei der Hydrierung von Chaulmoograöl bei Gegenwart von kolloidem Palladium bei 160—170° (BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57, 116, 134; *C.* 1929 II, 1092). — F: 30,7° (korr.). Leicht löslich in Aceton bei 20°; bei 0° lösen sich 0,543 g in 100 cm³ (B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 146).

Glycerin-dihydrohydnocarpoat-bis-dihydrochaulmoogroat, Dihydrohydnocarpo-bis-dihydrochaulmoogrin $C_{55}H_{100}O_6 = C_5H_9 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot C_5H_9) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot C_5H_9$ oder $(C_5H_9 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot C_5H_9$. *B.* Bei der Hydrierung von Chaulmoograöl bei Gegenwart von kolloidem Palladium (BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57, 116, 138; *C.* 1929 II, 1092). — F: 42,2° (korr.). Bei 20° leicht löslich in Aceton (B., E., *Z. Unters. Lebensm.* 57, 146).

Glycerin-tris-dihydrochaulmoogroat, Tris-dihydrochaulmoogrin $C_{57}H_{104}O_6 = (C_5H_9 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot C_5H_9$. *B.* Durch Einw. von Glycerintribromhydrin auf das Bleisalz der Dihydrochaulmoograsäure in Xylol bei 170—190° (BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57, 143; *C.* 1929 II, 1093). — Nadeln (aus Aceton). F: 51,0° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol; in 100 cm³ Aceton lösen sich bei 0° 0,0081, bei 20° 0,273 g.

Dihydrochaulmoograsäure-amid $C_{18}H_{35}ON = C_5H_9 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Umsetzung von Dihydrochaulmoograsäure mit Phosphortrichlorid in Ligroin und mit konz. Ammoniak (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1088). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105—106° (korr.).

μ-[2-Brom-cyclopentyl]-tridecylsäure, Bromdihydrochaulmoograsäure $C_{18}H_{33}O_2Br = $ $H_2C \cdot CHBr$ / H_2C—CH_2 $>CH \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$ (H 40). Krystalle (aus 80%igem Methanol). F: 37—38° (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2737). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge überwiegend Isochaulmoograsäure (S. 58) und geringe Mengen d-Chaulmoograsäure.

Äthylester $C_{20}H_{37}O_2Br = C_5H_8Br \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 40). Ein nicht besonders gereinigtes Präparat zeigte $[\alpha]_D$: +7,1° (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2737). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge fast ausschließlich Isochaulmoograsäure.

7. ***1-Cyclopentyl-dodecan-carbonsäure-(1), α-Cyclopentyl-tridecylsäure, n-Undecyl-cyclopentyl-essigsäure*** $C_{18}H_{34}O_2 = C_5H_9 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Undecyl-cyclopentyl-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—180° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1507). — F: 43,5—45,5° (unkorr.). $Kp_{1,3}$: 193—197°. — Wirkung auf Bac. leprae: Y., A., *Am. Soc.* 50, 1504.

8. ***1-Cyclopropyl-tetradecan-carbonsäure-(2), α-Cyclopropylmethyl-myristinsäure, n-Dodecyl-cyclopropylmethyl-essigsäure*** $C_{18}H_{34}O_2 = $ H_2C / H_2C $>CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — F: 29—30°. Kp_3: 191—195°. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1983.

16. Carbonsäuren $C_{19}H_{36}O_2$.

1. ***12-Cyclohexyl-dodecan-carbonsäure-(1), μ-Cyclohexyl-tridecylsäure*** $C_{19}H_{36}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 12-Cyclohexyl-dodecanol-(12)-carbonsäure-(1)-methylester mit Phosphortribromid, kocht mit alkoh. Kalilauge und hydriert bei Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 1092, 2392). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 63—64°. — Wirkt nur schwach bactericid (H., A., *Am. Soc.* 48, 2387).

2. ***1-Cyclohexyl-dodecan-carbonsäure-(1), α-Cyclohexyl-tridecylsäure, n-Undecyl-cyclohexyl-essigsäure*** $C_{19}H_{36}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Analog n-Undecyl-cyclopentyl-essigsäure (s. o.) (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_2: 173—177°. D_4^{25}: 0,9166. n_D^{25}: 1,4650. — Wirkung auf Bac. leprae: A., ST., ST., *Am. Soc.* 50, 1475.

17. Carbonsäuren $C_{20}H_{38}O_2$.

1. ***1-Cyclohexyl-tridecan-carbonsäure-(1), α-Cyclohexyl-myristinsäure, α-n-Dodecyl-cyclohexyl-essigsäure*** $C_{20}H_{38}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1478). — Kp_2: 187—191°. D_4^{25}: 0,9129. n_D^{25}: 1,4653. — Wirkung auf Bac. leprae: A., ST., ST., *Am. Soc.* 50, 1475.

2. *1-Cyclopropyl-hexadecan-carbonsäure-(2), α-Cyclopropylmethyl-palmitinsäure, n-Tetradecyl-cyclopropylmethyl-essigsäure* $C_{20}H_{38}O_2$ = H_2C/H_2C>$CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1985). — F: 35—37°. $Kp_{1,3}$: 176—179°. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* **50**, 1983. [BÄRMANN]

2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_6H_8O_2$.

Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) $C_6H_8O_2$ = H_2C—CH/$H_2C\cdot CH_2$>$C\cdot CO_2H$ (H 41; E I 22). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium in Methanol bei Zimmertemperatur Cyclopentancarbonsäure und wenig Cyclopentancarbonsäure-methylester (SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1131).

Äthylester $C_8H_{12}O_2 = C_5H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Diäthylanilin auf 200° (SIRCAR, *Soc.* **1927**, 1255). — Kp_{25}: 92°. — Liefert bei der Einw. von Cyanessigester in Natriumäthylat-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad, Cyclopentan-carbonsäure-(1)-cyanessigsäure-(2)-diäthylester.

2. Carbonsäuren $C_7H_{10}O_2$.

1. *Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure* $C_7H_{10}O_2$ = H_2C<$CH_2\cdot CH$/$CH_2\cdot CH_2$>$C\cdot CO_2H$ (H 41; E I 22). *B.* Durch Destillation von 1-Anilino-cyclohexan-carbonsäure-(1) (BETTS, MUSPRATT, PLANT, *Soc.* **1927**, 1312) oder von 1-p-Toluidino-cyclohexan-carbonsäure-(1) (BETTS, PL., *Soc.* **1928**, 2071). Bei der Kalischmelze von 3-Methyl-Δ^7-tetrahydrophthalid (BERLINGOZZI, MAZZA, *G.* **56**, 96), von 3-Butyl-Δ^7-tetrahydrophthalid (BERL., LUPO, *G.* **57**, 263) und von 3-Phenyl-Δ^7-tetrahydrophthalid (BERL., *G.* **57**, 267) bei 280°. — F: 36—37° (VAVON, JAKEŠ, *C. r.* **183**, 300; *Bl.* [4] **41**, 91). Kp_{683}: 238—240° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* **1926** I, 81). $D_4^{47,3}$: 1,0717; n_α^{47}: 1,4858; $n_{587,56}^{47}$: 1,4902; n_β^{47}: 1,4988; n_γ^{47}: 1,5070 (v. AUWERS, *A.* **482**, 97). — Bei der Hydrierung von Gemischen mit Cyclohexen in Gegenwart von Platinschwarz in Äther wird Cyclohexen zuerst hydriert (V., J.). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BH., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 121.

Äthylester $C_9H_{14}O_2 = C_6H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 41; E I 22). *B.* Beim Behandeln von Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Phosphoroxychlorid (v. AUWERS, *A.* **482**, 97). — Kp_{13}: 91—93° (HELFER, *Helv.* **9**, 816); Kp_{12}: 84—86° (v. AU.). $D_4^{14,3}$: 1,0032; $n_\alpha^{14,3}$: 1,4679; $n_{587,56}^{14,3}$: 1,4717; $n_\beta^{14,3}$: 1,4788; $n_\gamma^{14,3}$: 1,4856 (v. AU.). — Liefert beim Erwärmen mit Natriummalonester in absol. Alkohol Cyclohexan-carbonsäure-(1)-malonsäure-(2)-triäthylester (H.). Gibt bei der Kondensation mit Natriumcyanessigester und nachfolgendem 18-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2); bei kürzerem Kochen mit konz. Salzsäure entsteht ein Gemisch von cis- und trans-Säure (SIRCAR, *Soc.* **1927**, 1255).

Amid $C_7H_{11}ON = C_6H_9\cdot CO\cdot NH_2$ (H 41). Liefert beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung in Methanol unter Kühlung Cyclohexanon (RINKES, *R.* **45**, 823).

Nitril, 1-Cyan-cyclohexen-(1), Δ^1-Cyclohexenylcyanid $C_7H_9N = C_6H_9\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf Cyclohexanoncyanhydrin in Benzol erst in der Kälte, zuletzt bei Siedetemperatur (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* **9**, 402). — Nicht ganz rein erhalten. Kp_{12}: 81°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol Hexahydrobenzylamin und andere Produkte.

2. *Cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1), Δ^2-Tetrahydrobenzoesäure* $C_7H_{10}O_2$ = H_2C<$CH=CH$/$CH_2\cdot CH_2$>$CH\cdot CO_2H$ (H 41). Kp_{30}: 130—132° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* **1926** I, 81). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 885,6 kcal/Mol (ROTH, v. AUWERS in *Landolt-Börnst.* H, 1607). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BH., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 121.

3. ***Cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1), Δ^3-Tetrahydrobenzoesäure*** $C_7H_{10}O_2$ = $HC\begin{smallmatrix}\diagup CH\cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2\cdot CH_2 \diagup\end{smallmatrix}CH\cdot CO_2H$ (H 42; E I 22).

E I 22, Z. 6 v. u. statt „Alkohol" lies „Äther".

4. ***Cyclopenten-(1)-essigsäure-(1), Δ^1-Cyclopentenylessigsäure*** $C_7H_{10}O_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH \\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 42; E I 22). *B.* Beim Kochen von Cyclopentylidenessigsäure mit 60%iger Kalilauge (KON, LINSTEAD, *Soc.* **127**, 621; GOLDBERG, L., *Soc.* **1928**, 2357). Beim Erhitzen von Cyclopentylidenmalonsäure unter vermindertem Druck (DICKINS, HUGH, KON, *Soc.* **1929**, 576). Neben anderen Produkten durch Einw. von überschüssigem Thionylchlorid auf Cyclopentanol-(1)-essigsäure-(1) und Behandlung des entstandenen Chlorids mit Ameisensäure (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1547). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen eines Gemisches aus cis- und trans-α-Brom-β.β-tetramethylen-butyrolacton-γ-carbonsäureäthylester mit 25%iger wäßriger Kalilauge (BECKER, THORPE, *Soc.* **117**, 1582 Anm., 1585). — F: 51° bis 52° (K., N.), 52° (G., L.; B., TH.). — Lagert sich beim Kochen mit 30%iger Kalilauge bis zu einem bei 86% Δ^1-Cyclopentenylessigsäure liegenden Gleichgewicht in Cyclopentylidenessigsäure um (G., L., *Soc.* **1928**, 2359).

Δ^1-Cyclopentenylacetylchlorid $C_7H_9OCl = C_5H_7\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Aus Δ^1-Cyclopentenylessigsäure hergestellte Präparate zeigten Kp_{19}: 82° (DICKINS, HUGH, KON, *Soc.* **1929**, 576); Kp_{23}: 75° (K., LINSTEAD, *Soc.* **127**, 820). — Liefert beim Behandeln mit Methylzinkjodid in Benzol unter Kühlung ein Gemisch von Cyclopentylidenaceton und Δ^1-Cyclopentenyl-aceton (K., L.; D., H., K.); analog zusammengesetzte Produkte entstehen bei der Umsetzung mit Äthylzinkjodid, Äthylmagnesiumjodid oder Zinkdiäthyl (D., H., K.). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid und Zinkchlorid in Toluol unter Kühlung entsteht ω-[Δ^1-Cyclopentenyl]-acetophenon (FARROW, KON, *Soc.* **1926**, 2136).

Δ^1-Cyclopentenylacetonitril $C_7H_9N = C_5H_7\cdot CH_2\cdot CN$ (E I 23). *B.* Aus dem Amid (H 43) durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2145, 2151). — Kp_{33}: 99°; $D_4^{20,5}$: 0,9394; $n_D^{20,5}$: 1,4681 (BIRCH, KON, *Soc.* **123**, 2446). Kp_{19}: 91—92°; $D_4^{18,4}$: 0,9395; $n_D^{18,4}$: 1,4683 (KA., L.). — Wandelt sich bei der Einw. von 1 n-Natriumäthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei 6% Δ^1-Cyclopentenylacetonitril liegenden Gleichgewicht in Cyclopentylidenacetonitril um (KA., L.). Liefert beim Erwärmen mit Natriumcyanacetamid in Alkohol auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure 2.6-Dioxo-4.4-tetramethylen-3-cyan-piperidin $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{——}CO \\ CH(CN)\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!NH$ (Syst. Nr. 3367) (B., KON). Bei der Kondensation mit Piperonal in Natriumäthylat-Lösung entsteht Δ^1-Cyclopentenyl-piperonyliden-acetonitril (B., KON).

5. ***Cyclopenten-(2)-essigsäure-(1), Δ^2-Cyclopentenylessigsäure*** $C_7H_{10}O_2$ = $\begin{matrix}HC:CH \\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 42). *B.* Beim Erhitzen von Δ^2-Cyclopentenylmalonsäure über den Schmelzpunkt (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2447). — Kp_3: 94—95° (korr.); D_4^{20}: 1,0519; n_D^{20}: 1,4682 (N., A.). — Beim Behandeln mit Schwefelsäure entsteht neben harzigen Produkten das Lacton der Cyclopentanol-(2)-essigsäure-(1) (Syst. Nr. 2460) (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* **465**, 64).

Äthylester $C_9H_{14}O_2 = C_5H_7\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{15}: 85—86° (korr.) (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2447). D_4^{20}: 0,9659. n_D^{20}: 1,4480. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-[Δ^2-Cyclopentenyl]-äthylalkohol.

6. ***Cyclopentylidenessigsäure*** $C_7H_{10}O_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C:CH\cdot CO_2H$ (E I 23). F: 63° bis 64° (KON, LINSTEAD, *Soc.* **127**, 621), 64° (GOLDBERG, LINSTEAD, *Soc.* **1928**, 2356). Kp_{15}: 133° (G., L.). — Lagert sich beim Kochen mit 30%iger Kalilauge bis zu einem bei ca. 14% Cyclopentylidenessigsäure liegenden Gleichgewicht in Δ^1-Cyclopentenylessigsäure um (G., L., *Soc.* **1928**, 2357, 2359; vgl. K., L.).

Cyclopentylidenacetylchlorid $C_7H_9OCl = C_5H_8:CH\cdot COCl$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von überschüssigem Thionylchlorid auf Cyclopentanol-(1)-essigsäure-(1) (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1547). — Kp_{13}: 69° (KON, LINSTEAD, *Soc.* **127**, 820). — Liefert beim Behandeln mit Methylzinkjodid in Benzol unter Kühlung Δ^1-Cyclopentenyl-aceton und Cyclopentylidenaceton (K., L.; vgl. DICKINS, HUGH, KON, *Soc.* **1929**, 573, 577, 578). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid und Zinkchlorid in Äther + Toluol unter Kühlung entsteht ω-[Δ^1-Cyclopentenyl]-acetophenon (FARROW, KON, *Soc.* **1926**, 2136).

Cyclopentylidenacetamid $C_7H_{11}ON = C_5H_8:CH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 138° (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2151).

Cyclopentylidenacetonitril $C_7H_9N = C_5H_8:CH\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Cyclopentylidenacetamid in Phosphoroxychlorid (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2151). — Kp_{24}: 97—98°. $D_4^{18,4}$: 0,9427. $n_D^{18,4}$: 1,4805. — Liefert bei der Oxydation mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung Cyclopentanon. Wandelt sich bei Einw. von 1n-Natriumäthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei ca. 94% Cyclopentylidenacetonitril liegenden Gleichgewicht in Δ^1-Cyclopentenyl-acetonitril um.

7. ***2-Isopropenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_2 = H_2C\langle\begin{smallmatrix}CH\cdot C(CH_3):CH_2\\ CH\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Man erwärmt 2 Mol Isopren mit 1 Mol Diazoessigester im Rohr 3 Tage auf 50—60°, dann weitere 6 Tage auf 100° und verseift den entstandenen Ester (Kp_{20}: 75—80°) mit alkoh. Kalilauge (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 402). — Öl. Kp_{12}: 115—119°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Ist sehr autoxydabel. Gibt bei der Ozonspaltung in Chloroform-Lösung 2-Acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) und Formaldehyd. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in der Wärme trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2).

Chlorid $C_7H_9OCl = CH_2:C(CH_3)\cdot C_3H_4\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid in Petroläther (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 402). — Kp_{13}: 62—64°. — Gibt mit Pyrethrolon einen insecticid wirkenden Ester.

3. Carbonsäuren $C_8H_{12}O_2$.

1. ***Cyclohexen-(1)-essigsäure-(1), Δ^1-Cyclohexenylessigsäure*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C\langle\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}\rangle C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 46; E I 23). *B.* Beim Erhitzen von Δ^1-Cyclohexenylmalonsäure über 150° (KON, SPEIGHT, *Soc.* **1926**, 2733). — Tafeln. F: 36—38° (LINSTEAD, *Soc.* **1927**, 357), 36—37° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* **1926** I, 80). Kp_{23}: 152° (L.); Kp_{12}: 140° (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* **465**, 59); Kp_{11}: 137—138° (korr.) (BH., S.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1044,6 kcal/Mol (ROTH, ELLINGER in *Landolt-Börnst.* H, 1607). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 25°: L., *Soc.* **1927**, 358. Liefert bei Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung in Natriumdicarbonat-Lösung das Lacton der 1-Jod-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(1); die Reaktion kann zur annähernden Bestimmung neben Cyclohexylidenessigsäure dienen (LINSTEAD, MAY, *Soc.* **1927**, 2573). Geht beim Behandeln mit Schwefelsäure in das Lacton der Cyclohexanol-(2)-essigsäure-(1) über (v. B., M.). Lagert sich unter dem Einfluß von etwa 10—60%iger Kalilauge bei ca. 85—115° zu 12% in Cyclohexylidenessigsäure um; Geschwindigkeit dieser Reaktion unter verschiedenen Bedingungen: L., *Soc.* **1927**, 365, 2582, 2583. Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 118.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_6H_9\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 23). *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von Cyclohexylidenessigsäureäthylester mit Kaliumdisulfat und etwas Wasser auf 160° (BIRCH, KON, NORRIS, *Soc.* **123**, 1372). Durch Einw. von Alkohol auf Δ^1-Cyclohexenylacetylchlorid (BI., K., NO., *Soc.* **123**, 1372). — Kp_{26}: 113—114°; Kp_{18}: 98° (KON, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 1278); Kp_{18}: 104° (BI., K., NO.); Kp_{14}: 95° (LINSTEAD, MAY, *Soc.* **1927**, 2572). $D_4^{19,5}$: 0,9814; $n_D^{19,5}$: 1,4641 (BI., K., NO.); D_4^{18}: 0,9785; n_D^{18}: 1,4639; $n_D^{24,8}$: 1,4621 (K., L.). — Gibt mit Brom in Chloroform bei 0° 1.2-Dibrom-cyclohexan-essigsäure-(1)-äthylester (BAKER, *Soc.* **127**, 988). Lagert sich bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung bei 25° zu 38% in Cyclohexylidenessigsäureäthylester um (K., L., *Soc.* **1929**, 1279); als Nebenprodukte bilden sich Cyclohexylidenessigsäure, Δ^1-Cyclohexenyl-essigsäure und etwas 1(?)-Äthoxy-cyclohexan-essigsäure-(1)-äthylester (K., L., *Soc.* **1929**, 1279); Geschwindigkeit der Umlagerung bei 25°: K., L. Über Umlagerung durch Natriumäthylat bei 60° vgl. L., M., *Soc.* **1927**, 2579. Bei der Verseifung mit kalter wäßriger oder alkoholischer Alkalilauge beliebiger Konzentration oder bei 8-stdg. Kochen mit 10%iger wäßriger Alkalilauge tritt keine Verschiebung der Doppelbindung ein (L., *Soc.* **1927**, 2585).

Δ^1-Cyclohexenylacetylchlorid $C_8H_{11}OCl = C_6H_9\cdot CH_2\cdot COCl$ (E I 24). *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1), neben anderen Produkten (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1548). — Kp_{29}: 109° (BIRCH, KON, NORRIS, *Soc.* **123**, 1371); Kp_{17}: 92—93° (FARROW, KON, *Soc.* **1926**, 2133). — Liefert beim Behandeln mit Methylzinkjodid in Benzol + Äther unter Kühlung Δ^1-Cyclohexenylaceton (DICKINS, HUGH, KON, *Soc.* **1928**, 1636; vgl. B., K., N.). Reagiert analog mit Äthylzinkjodid (D., H., K.). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid und Zinkchlorid in Äther + Toluol unter Eiskühlung entsteht als Hauptprodukt ω-[Δ^1-Cyclohexenyl]-acetophenon; bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid allein in eiskaltem Äther entsteht ein bei 200—220° (20 mm) siedendes Öl als Hauptprodukt neben wenig ω-[Δ^1-Cyclohexenyl]-acetophenon (FARROW, KON, *Soc.* **1926**, 2133).

Δ^1-Cyclohexenylacetonitril $C_8H_{11}N = C_6H_9\cdot CH_2\cdot CN$ (H 46; E I 24). *B.* Beim Behandeln von Δ^1-Cyclohexenyl-acetamid (H 46) mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2146). — Kp_{22}: 105° (KA., L.); Kp_{27}: 112° (BIRCH, KON, *Soc.*

123, 2444). An verschiedenen Präparaten wurde gefunden: $D_4^{21,1}$: 0,9473; $n_D^{21,1}$: 1,4787; $D_4^{14,6}$ [1]): 0,9490; $n_D^{19,4}$: 1,4790 (B., Kon); D_4^{19}: 0,9533; n_D^{19}: 1,4843 (Ka., L.). — Liefert bei 10-stdg. Erhitzen mit der äquimolekularen Menge 100%iger Schwefelsäure auf 100° Δ^1-Cyclohexenylacetamid (Ka., L.). Wandelt sich bei Einw. von 1n-Natriumäthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei ca. 5% Δ^1-Cyclohexenylacetonitril liegenden Gleichgewicht in Cyclohexylidenacetonitril um; Geschwindigkeit dieser Umwandlung: Ka., L., *Soc.* **1929**, 2147. Gibt bei der Einw. von Methyljodid in Natriummethylat-Lösung ein nicht rein erhaltenes Methylderivat (Kp_{36}: 118°; $D_4^{20,5}$: 0,9453; $n_D^{20,5}$: 1,4903) (Birch, Kon, *Soc.* **123**, 2445). Liefert mit Natrium-cyanacetamid in siedendem Alkohol 2-Oxo-6-imino-4.4-pentamethylen-3-cyan-piperidin (Syst. Nr. 3367) und eine Verbindung $C_{14}H_{16}O_2N_4$ (Prismen aus Alkohol; F: 207°; löslich in Alkalien mit hellgelber Farbe), die bei der Hydrolyse mit 60%iger Schwefelsäure in Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) übergeht (B., Kon). Liefert beim Behandeln mit Piperonal und etwas Natriumäthylat-Lösung Δ^1-Cyclohexenyl-piperonyliden-acetonitril (B., Kon).

2-Brom-cyclohexen-(1)-essigsäure-(1)-äthylester $C_{10}H_{15}O_2Br$ = $H_2C\langle{}^{CH_2\cdot CBr}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entstand bei Versuchen zur Umsetzung von 1.2-Dibrom-cyclohexan-essigsäure-(1)-äthylester mit Malonester in siedender Natriumäthylat-Lösung (Baker, *Soc.* **127**, 988). — Kp_8: 128—135°. — Liefert bei der Kondensation mit Malonester in Natriumäthylat-Lösung Cyclohexen-(1)-essigsäure-(1)-malonsäure-(2)-triäthylester.

2. ***Cyclohexen-(2)-essigsäure-(1), Δ^2-Cyclohexenylessigsäure*** $C_8H_{12}O_2$ = $H_2C\langle{}^{CH=CH}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 46). Kp_8: 125—127° (korr.) (Bhide, Sudborough, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 103; *C.* **1926** I, 82). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: Bh., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 125.

3. ***Cyclohexylidenessigsäure*** $C_8H_{12}O_2$ = $H_2C\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle C{:}CH\cdot CO_2H$ (H 46; E I 24). *B.* Bei der Kondensation von Cyclohexanon mit Malonsäure in Pyridin, zuletzt bei 100° (Dutt, *J. indian chem. Soc.* 1, 301; *C.* **1925** II, 1852). — F: 91,5—92° (korr.) (Bhide, Sudborough, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* **1926** I, 81). Kp_{22}: 159—160° (Linstead, *Soc.* **1927**, 357). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1041,8 kcal/Mol (Roth, Ellinger in *Landolt-Börnst.* H, 1607). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 25°: L., *Soc.* **1927**, 358. Über das Gleichgewicht mit Δ^1-Cyclohexenylessigsäure in Gegenwart von Kalilauge (L., *Soc.* **1927**, 365, 2582; v. Braun, Münch, *A.* **465**, 59) s. S. 32 bei Δ^1-Cyclohexenylessigsäure. Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: Bh., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 119. — Natriumsalz $NaC_8H_{11}O_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 276° (Zers.) (L., *Soc.* **1926**, 370—371). Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Methanol, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Wird beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Xylol nicht verändert.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2$ = $C_6H_{10}{:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 24). *B.* Aus der Säure und alkoh. Salzsäure (Kon, Linstead, *Soc.* **1929**, 1278) oder aus dem Chlorid und Alkohol (Birch, Kon, Norris, *Soc.* **123**, 1372; K., L.). — An verschiedenen Präparaten wurde gefunden Kp_{12}: 110°; $D_4^{19,5}$: 0,9850; $n_D^{19,5}$: 1,4785 (B., N.); Kp_{13}: 108°; Kp_{14}: 114,5—115,5°; Kp_{16}: 112—114°; D_4^{18}: 0,9829 bis 0,9877; n_D^{18}: 1,4789—1,4799 (K., L.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1366,7 kcal/Mol (Roth, Ellinger in *Landolt-Börnst.* H, 1611). — Über das Gleichgewicht mit Δ^1-Cyclohexenylessigsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumäthylat (Linstead, May, *Soc.* **1927**, 2579; K., L., *Soc.* **1929**, 1279) s. bei diesem, S. 32. Umlagerung in Δ^1-Cyclohexenylessigsäureäthylester erfolgt auch beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat und etwas Wasser auf 160° (B., K., N., *Soc.* **123**, 1372), während bei der Verseifung mit kalter wäßriger oder alkoholischer Alkalilauge beliebiger Konzentration oder 8-stdg. Kochen mit 10%iger wäßriger Alkalilauge keine Verschiebung der Doppelbindung eintritt (L., *Soc.* **1927**, 2585). Liefert beim Behandeln mit Natrium-cyanessigester in Alkohol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender 50%iger Schwefelsäure Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) (Norris, Thorpe, *Soc.* **119**, 1208).

Cyclohexylidenacetylchlorid $C_8H_{11}OCl$ = $C_6H_{10}{:}CH\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von Cyclohexylidenessigsäure mit Thionylchlorid (Birch, Kon, Norris, *Soc.* **123**, 1370). Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1), neben anderen Produkten (Kon, Narayanan, *Soc.* **1927**, 1548). — Kp_{13}: 104° (Farrow, Kon, *Soc.* **1926**, 2133; vgl. B., K., No.); Kp_{11}: 104° (Linstead, May, *Soc.* **1926**, 2572). — Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid und Zinkchlorid in Äther + Toluol unter Eiskühlung ω-[Δ^1-Cyclohexenyl]-acetophenon; bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid allein in eiskaltem Äther erhält man ein bei 200° bis 220° (20 mm) siedendes Öl und geringe Mengen ω-[Δ^1-Cyclohexenyl]-acetophenon (F., K.). Gibt bei der Umsetzung mit Methylzinkjodid oder Äthylzinkjodid in Benzol + Äther unter

[1]) Vermutlich Druckfehler im Original an Stelle von $D_4^{19,4}$.

Kühlung und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis unter Durchleiten von Kohlendioxyd Cyclohexylidenaceton bzw. α-Methyl-α'-cyclohexyliden-aceton sowie geringe Mengen Cyclohexylidenessigsäureäthylester (DICKINS, HUGH, KON, *Soc.* **1928**, 1633, 1634, 1636; vgl. B., K., No.).

Cyclohexylidenacetonitril $C_8H_{11}N = C_6H_{10} : CH \cdot CN$. *B.* Durch Behandlung von Cyclohexylidenacetamid (H 46) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2146). — Kp_{22}: 107—108°. D_4^{15}: 0,9483. n_D^{15}: 1,4928. — Liefert bei der Oxydation mit wäßr. Permanganat-Lösung Cyclohexanon. Lagert sich bei der Einw. von 1n-Natriumäthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei ca. 5% Δ^1-Cyclohexenyl-acetonitril liegenden Gleichgewicht in dieses um; Geschwindigkeit dieser Reaktion: K., L. Liefert bei 10-stdg. Erhitzen mit der äquimolekularen Menge 100%iger Schwefelsäure auf 100° Cyclohexylidenacetamid. Gibt mit Natrium-cyanacetamid in siedendem Alkohol 2-Oxo-6-imino-4.4-pentamethylen-3-cyan-piperidin (Syst. Nr. 3367). Liefert beim Behandeln mit Piperonal und etwas Natriumäthylat-Lösung Δ^1-Cyclohexenyl-piperonyliden-acetonitril.

4. ***2-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), 2-Methyl-Δ^1-tetrahydrobenzoesäure, Δ^1-Tetrahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_2 =$ $H_2C{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(CH_3)\\ CH_2 — CH_2\end{smallmatrix}{>}C\cdot CO_2H$ (H 47; E I 24). *B.* Beim Kochen von 4.5.6.7-Tetrahydro-phthalid mit gelbem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (MAZZA, CREMONA, *G.* **57**, 321). — Für das so erhaltene Präparat wird Schmelzpunkt 80° angegeben.

5. ***1-Methyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(2), 2-Methyl-Δ^6-tetrahydrobenzoesäure, Δ^6-Tetrahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2 — CH\end{smallmatrix}{>}C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Δ^7-Tetrahydrophthalid mit gelbem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (MAZZA, DI MASE, *G.* **57**, 308). — Krystalle (aus Petroläther). F: 79—80°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat α-Methyl-adipinsäure.

6. ***2-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1), 2-Methyl-Δ^4-tetrahydrobenzoesäure, Δ^4-Tetrahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_2 = HC{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH — CH_2\end{smallmatrix}{>}CH\cdot CO_2H$ (vgl. H 47, Nr. 9; E I 25). *B.* Beim Erhitzen von Crotonsäure mit Butadien-(1.3) im Rohr auf 150—170° (DIELS, ALDER, *A.* **470**, 90). — Krystalle. F: 68°. — Liefert bei der Hydrierung mit kolloidalem Palladium in Sodalösung trans-Hexahydro-o-toluylsäure (F: 52°).

7. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3), 3-Methyl-Δ^6-tetrahydrobenzoesäure, Δ^6-Tetrahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_2 =$ $HC_2{<}\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2 — CH\end{smallmatrix}{>}C\cdot CO_2H$. Inaktive Form (H 48; E I 27). $D_4^{78,7}$: 1,0085; n_α^{69}: 1,4728; $n_{587,56}^{69}$: 1,4763; n_β^{69}: 1,4850 (v. AUWERS, *A.* **432**, 98).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 48; E I 27). Kp_{19}: 115° (v. AUWERS, *A.* **432**, 98). D_4^{18}: 0,9762; $n_\alpha^{18,5}$: 1,4641; $n_{587,56}^{18,5}$: 1,4675; $n_\beta^{18,5}$: 1,4747; $n_\gamma^{18,5}$: 1,4813 (aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure); $D_4^{17,2}$: 0,9780; $n_\alpha^{17,2}$: 1,4655; $n_{587,56}^{17,2}$: 1,4687; $n_\beta^{17,2}$: 1,4762; $n_\gamma^{17,2}$: 1,4826 (aus dem Silbersalz und Äthyljodid).

8. ***4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), 4-Methyl-Δ^1-tetrahydrobenzoesäure, Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{12}O_2 = CH_3\cdot HC{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}C\cdot CO_2H$. Inaktive Form (H 48). *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-1-cyan-cyclohexanol-(2) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (KÖTZ, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **110**, 112). Durch Destillation von 1-Anilino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (BETTS, PLANT, *Soc.* **1928**, 2073).

9. ***Cyclopenten-(1)-[α-propionsäure]-(1), α-[Δ^1-Cyclopentenyl]-propionsäure, Methyl-Δ^1-cyclopentenyl-essigsäure*** $C_8H_{12}O_2 = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot CH\\ |\\ H_2C\cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2604). — Öl. Kp_{28}: 150°. $D_4^{19,7}$: 1,0510. $n_D^{19,7}$: 1,4792. — $AgC_8H_{11}O_2$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_5H_7\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von α-[Δ^1-Cyclopentenyl]-isobernsteinsäurediäthylester mit überschüssiger Natriumäthylat-Lösung bei 35° (KON, SPEIGHT, *Soc.* **1926**, 2732). Durch Einw. der berechneten Menge Phosphoroxychlorid auf Cyclopentanol-(1)-[α-propionsäure]-(1)-äthylester in Benzol (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2604). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{30}: 108—110°; $D_4^{17,7}$: 0,9667; $n_D^{17,7}$: 1,4583 (B.).

Chlorid $C_8H_{11}OCl = C_5H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. Kp_{20}: 86—88° (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2604). — Liefert bei der Einw. von Methylzinkjodid α-Methyl-α-[Δ^1-cyclopentenyl]-aceton.

10. ***α-Cyclopentyliden-propionsäure, Methyl-cyclopentyliden-essigsäure*** $C_8H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!> C{:}C(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 49; E I 28). *B.* Beim Kochen von Cyclopentanol-(1)-[α-propionsäure]-(1) mit Acetanhydrid (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2603). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 108—109°.

Chlorid $C_8H_{11}OCl = C_5H_8{:}C(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2603). — Flüssigkeit. Kp_{30}: 123°. — Liefert bei der Einw. von Methylzinkjodid α-Methyl-α-cyclopentyliden-aceton.

Nitril $C_8H_{11}N = C_5H_8{:}C(CH_3) \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf α-[Δ^1-Cyclopentenyl]-α-cyan-propionsäure-äthylester bei 35° (BIRCH, KON, *Soc.* **123**, 2447). — Kp_{63}: 131° (BI., K.). D_4^{20}: 0,9247; n_D^{20}: 1,4762 (BI., K.). — Liefert bei der Ozonspaltung in feuchtem Chloroform Cyclopentanon (BI., K.). Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther: KON, LINSTEAD, *Soc.* **127**, 821; vgl. dagegen BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2604; KON, THAKUR, *Soc.* **1930**, 2230.

11. ***2-Methyl-3-propenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot HC \\ | \\ CH_3 \cdot HC \end{matrix} \!\!> CH \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge bei 2-tägigem Erwärmen von Hexadien-(2.4) mit Diazoessigester im Rohr auf 50° und anschließend auf 100° und nachfolgendem Verseifen des entstandenen Esters (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* **7**, 401). — Flüssigkeit. Kp_9: 126°. — Liefert bei der Ozonspaltung Acetaldehyd und eine Säure vom Schmelzpunkt 166° bis 167°.

Chlorid $C_8H_{11}OCl = CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot C_3H_3(CH_3) \cdot COCl$. Kp_9: 86° (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* **7**, 401). — Gibt mit Pyrethrolon einen für Insekten fast ungiftigen Ester.

12. ***1-Methyl-1-isopropenyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)*** $C_8H_{12}O_2 = CH_2{:}C(CH_3) \cdot C(CH_3) <\!\! \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) mit Diazoessigester im Rohr auf 103° und Verseifen des entstandenen Esters (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* **7**, 400). — Kp_{15}: 122—123°.

Chlorid $C_8H_{11}OCl = CH_2{:}C(CH_3) \cdot C_3H_3(CH_3) \cdot COCl$. Kp_{11}: 90° (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* **7**, 401). — Gibt mit Pyrethrolon einen insecticid wirkenden Ester.

13. ***Bicyclo-[0.1.4]-heptan-carbonsäure-(7), Norcaran-carbonsäure-(7)*** $C_8H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C—CH_2—CH \\ | \qquad\quad | \\ H_2C—CH_2—CH \end{matrix} \!\!> CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 102; *C.* **1926** I, 81; EBEL, BRUNNER, MANGELLI, *Helv.* **12**, 24). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol), Prismen oder Tafeln (aus verd. Methanol). F: 97,5—98° (korr.) (BH., S.), 97° (E., B., M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (E., B., M.). — Beständig gegen Brom und gegen sodaalkalische Permanganat-Lösung (E., B., M.). Liefert bei der Destillation mit Bariumoxyd und Zinkoxyd ein Gemisch aus Norcaran und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff C_7H_{12} (E., B., M.). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BH., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 117. — Die Erdalkalisalze und die meisten Schwermetallsalze sind in Wasser unlöslich (E., B., M.).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_7H_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (EBEL, BRUNNER, MANGELLI, *Helv.* **12**, 24). — *B.* Aus Cyclohexen und Diazoessigester beim Erhitzen im Rohr auf 130—135° (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 101; *C.* **1926** I, 81) oder neben wenig Maleinsäure-diäthylester beim Erwärmen mit Kupferpulver auf 88° (E., B., M., *Helv.* **12**, 23). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{18}: 109—110°; Kp_{10}: 102° (E., B., M.); Kp_{11}: 112—115° (BH., S.). Verursacht nach einiger Zeit leichten Hustenreiz (E., B., M.).

14. ***Bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2), 2.5-Methylen-hexahydrobenzoesäure*** $C_8H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrierung von 2.5-Methylen-Δ^3-tetrahydrobenzoesäure bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Sodalösung (DIELS, ALDER, *A.* **460**, 118). — Krystalle (aus Acetonitril). F: 62—63°. Kp_{13}: 125—127°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

$$\begin{matrix} H_2C—CH—CH \cdot CO_2H \\ | \quad\; CH_2 \quad\; | \\ H_2C—CH—CH_2 \end{matrix}$$

4. Carbonsäuren $C_9H_{14}O_2$.

1. ***Cycloocten-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}\!\!>\!C\cdot CO_2H$.

Nitril, 1-Cyan-cycloocten-(1), Δ^1-Cyclooctenylcyanid $C_9H_{13}N = C_8H_{13}\cdot CN$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus einer äther. Lösung von Cyclooctanon und überschüssiger wäßriger Kaliumcyanid-Lösung unter Rühren bei 0° mit konz. Salzsäure und behandelt das entstandene Cyclooctanoncyanhydrin mit Thionylchlorid in Benzol, zuletzt bei Siedetemperatur (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* **9**, 404). — Nicht rein erhalten. Kp_{12}: 100—115°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Aminomethyl-cyclooctan.

2. ***Cyclohepten-(1)-essigsäure-(1), Δ^1-Cycloheptenylessigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Cycloheptylidenessigsäure beim Kochen von Cycloheptanol-(1)-essigsäure-(1) mit überschüssiger 10%iger Schwefelsäure; man trennt von Cycloheptylidenessigsäure durch fraktionierte Veresterung mit alkoh. Salzsäure, wobei Cycloheptylidenessigsäure unverestert bleibt, und verseift den Äthylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (KON, MAY, *Soc.* **1927**, 1555; HUGH, KON, MITCHELL, *Soc.* **1929**, 1438). — Kp_{17}: 153°; $Kp_{2,5}$: 107° (H., K., MI.). D_4^{15}: 1,0115; n_D^{15}: 1,4882 (H., K., MI.). — Liefert mit Brom in Eisessig 1.2-Dibrom-cycloheptan-essigsäure-(1) (K., MAY). Lagert sich beim Kochen mit Kalilauge bis zu einem bei ca. 75% Δ^1-Cycloheptenylessigsäure liegenden Gleichgewicht in Cycloheptylidenessigsäure um (K., MAY; H., K., MI.).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_7H_{11}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{12}: 104—107° (HUGH, KON, MITCHELL, *Soc.* **1929**, 1438). $D_4^{18,4}$: 0,9717; $n_D^{18,4}$: 1,4469 (H., K., M.).

Chlorid $C_9H_{13}OCl = C_7H_{11}\cdot CH_2\cdot COCl$. Kp_{13}: 100—104° (HUGH, KON, MITCHELL, *Soc.* **1929**, 1438).

3. ***Cycloheptylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}\!\!>\!C:CH\cdot CO_2H$ (vgl. H 50; E I 28). Das H 50 beschriebene Präparat von WALLACH, VAN BEECK-VOLLENHOVEN (*A.* **314**, 157) und WALLACH (*A.* **345**, 147) war ein Gemisch aus 1 Tl. Cycloheptylidenessigsäure und ca. 3 Tln. Δ^1-Cycloheptenylessigsäure (KON, MAY, *Soc.* **1927**, 1555). — *B.* Cycloheptylidenessigsäure entsteht aus Cycloheptanol-(1)-essigsäure-(1) beim Kochen mit Acetanhydrid oder, neben Δ^1-Cycloheptenylessigsäure, beim Kochen mit überschüssiger 10%iger Schwefelsäure (K., MAY, *Soc.* **1927**, 1554, 1555). Über Bildung beim Kochen von α-Brom-β.β-hexamethylen-butyrolacton-γ-carbonsäureäthylester mit Alkalilaugen vgl. BAKER, INGOLD, *Soc.* **123**, 127, 132; vgl. indessen K., MAY, *Soc.* **1927**, 1552). — Nadeln. F: 54° (K., MAY). — Bei der Ozonspaltung in Chloroform entsteht Cycloheptanon (K., MAY). Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig 1-Brom-cycloheptan-bromessigsäure-(1) (K., MAY). Lagert sich beim Kochen mit Kalilauge bis zu einem bei ca. 25% Cycloheptylidenessigsäure liegenden Gleichgewicht in Δ^1-Cycloheptenylessigsäure um (K., MAY; HUGH, KON, MITCHELL, *Soc.* **1929**, 1437).

4. ***β-Cyclohexyliden-propionsäure*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}\!\!>\!C:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Methyl-[β-cyclohexyliden-äthyl]-keton mit alkal. Hypobromit-Lösung (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 57). — Einheitlichkeit fraglich. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Cyclohexanon. — $AgC_9H_{13}O_2$.

5. ***β-Cyclohexyl-acrylsäure*** $C_9H_{14}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Hexahydrobenzaldehyd mit Malonsäure und Piperidin in Pyridin auf dem Wasserbad (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 55). Bei der Oxydation von Hexahydrobenzylidenaceton mit alkal. Hypobromit-Lösung (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 56). Beim Kochen von γ.γ-Pentamethylen-butyrolacton mit 10%iger Natronlauge (S., *Soc.* **1928**, 57). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 57—58°. Kp_{11}: 153—154°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit verd. Permanganat-Lösung Hexahydrobenzaldehyd. Wird beim Kochen mit konz. Kalilauge oder Salzsäure kaum verändert; zersetzt sich beim Behandeln mit 50%iger Schwefelsäure. — $AgC_9H_{13}O_2$.

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{15}: 92—93° (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 55).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{11}: 119° (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 55).

Chlorid $C_9H_{13}OCl = C_6H_{11}\cdot CH:CH\cdot COCl$. Kp_{12}: 142° (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 55).

Amid $C_9H_{15}ON = C_6H_{11}\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 158—159° (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 55).

6. ***Cyclohexen-(1)-[α-propionsäure]-(1), α-[Δ¹-Cyclohexenyl]-propionsäure*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH}{CH_2\cdot CH_2}{>}C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 51; E I 28). Kp_{14}: 144° (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2149). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1199,4 kcal/Mol (ROTH, ELLINGER in *Landolt-Börnst.* H, 1607).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_6H_9\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 51; E I 29). *B.* Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf Cyclohexanol-(1)-[α-propionsäure]-(1)-äthylester (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2149). Aus α-[Δ¹-Cyclohexenyl]-propionsäure und eiskalter alkoholischer Salzsäure (K., L., *Soc.* **1929**, 2149). — Kp_{12}: 97—98° (K., L.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1501,0 kcal/Mol (ROTH, ELLINGER in *Landolt-Börnst.* H, 1611).

Amid $C_9H_{15}ON = C_6H_9\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90° (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2149).

Nitril $C_9H_{13}N = C_6H_9\cdot CH(CH_3)\cdot CN$ (H 51). *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Amid in Phosphoroxychlorid (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2149). — Kp_{13}: 113°. D_4^{16}: 0,9382. n_D^{16}: 1,4761. — Wandelt sich bei der Einw. von 1 n-Natriumäthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei ca. 5% α-[Δ¹-Cyclohexenyl]-propionitril liegenden Gleichgewicht in α-Cyclohexyliden-propionitril um; Geschwindigkeit dieser Reaktion: K., L.

7. ***α-Cyclohexyliden-propionsäure*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}C{:}C(CH_3)\cdot CO_2H$ (E I 29). Zur Bildung nach AUWERS, ELLINGER (*A.* 387 [1912], 230) vgl. KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2148. — Tafeln (aus Petroläther). F: 83° (K., L.), 83—84° (v. AUWERS, *B.* **60**, 2135 Anm. 41). Kp_{17}: 160° (K., L.).

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_6H_{10}{:}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Öl. Kp_{21}: 112° (v. AUWERS, *B.* **60**, 2135 Anm. 41). D_4^{18}: 0,9989; n_α^{18}: 1,4813; $n_{587,56}^{18}$: 1,4848; n_β^{18}: 1,4930; n_γ^{18}: 1,5005 (v. AU., *B.* **60**, 2140).

Chlorid $C_9H_{13}OCl = C_6H_{10}{:}C(CH_3)\cdot COCl$. Kp_{12}: 115—116° (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2149).

Amid $C_9H_{15}ON = C_6H_{10}{:}C(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 120° (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2149).

α-Cyclohexyliden-propionitril $C_9H_{13}N = C_6H_{10}{:}C(CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Amid in Phosphoroxychlorid (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2149). Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf α-[Δ¹-Cyclohexenyl]-propionitril bei 25° (KA., L.) oder auf α-[Δ¹-Cyclohexenyl]-α-cyan-propionsäure-äthylester bei 35° (BIRCH, KON, NORRIS, *Soc.* **123**, 1374). — Kp_{13}: 102—103° (KA., L.). D_4^{17}: 0,9366; n_D^{17}: 1,4941 (KA., L.). $D_4^{19,4}$: 0,9421; $n_D^{19,4}$: 1,4903 (B., KON, *Soc.* **123**, 2446). — Liefert bei der Ozonspaltung in wasserhaltiger Chloroform-Lösung Cyclohexanon (B., KON). Wandelt sich bei der Einw. von 1 n-Natriumäthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei ca. 95% α-Cyclohexyliden-propionitril liegenden Gleichgewicht in α-[Δ¹-Cyclohexenyl]-propionitril um; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KA., L.

8. ***1-Methyl-cyclohexen-(1 oder 2)-essigsäure-(2), [2-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-essigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(CH_3)}{CH_2-\!\!-CH_2}{>}C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2-\!\!-CH}{>}C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 51; E I 29). Lagert sich beim Destillieren unter vermindertem Druck teilweise in das Lacton der 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-essigsäure-(2) um (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* **465**, 68).

Nitril $C_9H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Destillation von 2-Methyl-cyclohexyliden-cyanessigsäure (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2152). — Kp_{14}: 101°. D_4^{21}: 0,9384. n_D^{21}: 1,4762. — Reagiert nicht mit Cyanacetamid.

9. ***1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-essigsäure-(3), [3-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-essigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH}{CH_2-\!\!-CH_2}{>}C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2-\!\!-CH}{>}C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder Gemisch beider.

a) ***1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-essigsäure-(3) aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)*** $C_9H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 51, Nr. 4). *B.* Neben dem Äthylester beim Erhitzen von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3)-äthylester mit Kaliumdisulfat auf 160° (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 58, 2212; vgl. WALLACH, SALKIND, *A.* **314** [1901], 153). — Kp_{15}: 146° (v. B., T.). D_4^{14}: 1,0253 (v. B., T.). Ist linksdrehend (v. B., T., *B.* **58**, 2211).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 51). Kp_{15}: 107—109°; D_4^{14}: 0,9644 (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **58**, 2212). Ist linksdrehend (v. B., T., *B.* **58**, 2211). — Liefert bei der

Hydrierung in Gegenwart von Palladium in Methanol linksdrehenden 1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(3)-äthylester.

b) ***Inakt. 1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-essigsäure-(3)*** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 30). Kp_{15}: 146°; D_4^{16}: 1,023 (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 58, 2212).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vgl. E I 30). Kp_{15}: 107—110° (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 58, 2212). D_4^{16}: 0,9626. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium in Methanol inakt. 1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(3)-äthylester.

Nitril $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CN$ (E I 30). Kp_{20}: 113° (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2152). D_4^{21}: 0,9239. n_D^{21}: 1,4732. — Liefert beim Erwärmen mit Cyanacetamid in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad und nachfolgenden Kochen mit verd. Salzsäure das Imid der 3-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-cyanessigsäure-(1) (Syst. Nr. 3367).

10. ***3-Methyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2 =$ $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 \text{---} CH_2}>C{:}CH \cdot CO_2H$ (E I 30). *B.* Neben dem Äthylester beim Kochen von 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3)-äthylester [aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] [1]) mit 85%iger Ameisensäure (BECHERER, *Helv.* 8, 189). — Dickes, fettsäureartig riechendes Öl. Kp_{12}: 143—145°.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9{:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 30). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{12}: 107—108° (BECHERER, *Helv.* 8, 189). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester + wäßr. Alkohol 3-Methyl-cyclohexylessigsäure-äthylester. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man wenig β-[3-Methyl-cyclohexyl]-äthylalkohol; als Hauptprodukt entsteht 3-Methyl-cyclohexylidenessigsäure.

11. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4), [4-Methyl-Δ¹-cyclohexenyl]-essigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH}>C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Inaktive Form (H 52; E I 30). F: 39—40° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* **1926** I, 80). Kp_{10}: 130—132° (korr.). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BH., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 120.

Nitril $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 52). Kp_{16}: 109° (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2152). D_4^{21}: 0,9232. n_D^{21}: 1,4726. — Liefert bei Kondensation mit Cyanacetamid in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad und nachfolgendem Kochen mit verd. Salzsäure das Imid der 4-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-cyanessigsäure-(1) (Syst. Nr. 3367).

12. ***4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2 =$ $CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}>C{:}CH \cdot CO_2H$. Zur Stereochemie vgl. MANN, POPE, *Chem. and Ind.* 44 [1925], 833; SMITH, *Chem. and Ind.* 44, 1107; R. KUHN in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 804.

a) ***Rechtsdrehende 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9{:}CH \cdot CO_2H$ (H 52; E I 31). Rotationsdispersion von Lösungen in Methylal bei 20° (λ = 670,8 bis 407,2 mμ): RICHARDS, LOWRY, *Soc.* 127, 239. Extinktion im Ultraviolett (λ = 247,0 bis 232,7 mμ): R., L., *Soc.* 127, 240.

b) ***Linksdrehende 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9{:}CH \cdot CO_2H$ (H 52; E I 31). Rotationsdispersion von Lösungen in Methylal bei 20° (λ = 670,8 bis 407,2 mμ): RICHARDS, LOWRY, *Soc.* 127, 239. Extinktion im Ultraviolett (λ = 247,0—232,7 mμ): R., L., *Soc.* 127, 240.

c) ***Inakt. 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9{:}CH \cdot CO_2H$ (H 53; E I 31). F: 62—63° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* **1926** I, 81). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BH., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 120.

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 31). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1373,5 kcal/Mol (ROTH, ELLINGER in *Landolt-Börnst.* H, 1609).

13. ***1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(2), 2.6-Dimethyl-Δ¹-tetrahydrobenzoesäure***, Δ¹-Tetrahydro-2.6-xylylsäure $C_9H_{14}O_2 =$ $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{---} C(CH_3)}{CH_2 \cdot CH(CH_3)}>C \cdot CO_2H$ (H 53). Zur Bildung durch Erwärmen von 2-Brom-1.3-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2) mit alkoh. Kalilauge vgl. HUFFERD, NOYES, *Am. Soc.* **43**, 931. —

---

[1]) Das Präparat des Ergw. I stammt ebenfalls von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) ab (vgl. AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 218).

F: 91—91,5°. D^{95}: 0,8625. n_D^{95}: 1,4700. Schwer löslich in Petroläther. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: H., N., *Am. Soc.* **43**, 934. — Liefert mit Brom in Chloroform 1.2-Dibrom-1.3-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2). Wird bei 4-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure zu ca. 40% verestert.

14. ***1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(2), 2.6-Dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzoesäure***, Δ^3-Tetrahydro-2.6-xylylsäure $C_9H_{14}O_2$ = $HC\lt\begin{matrix}CH \cdot CH(CH_3)\\CH_2 \cdot CH(CH_3)\end{matrix}\gt CH \cdot CO_2H$ (H 53). *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Dimethyl-benzoesäure mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (Hufferd, Noyes, *Am. Soc.* **43**, 930). — F: 93,4° (aus Sodalösung durch Säure gefällt). Kp_{28}: 158—160°. D^{95}: 0,9553. n_D^{95}: 1,4462. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: H., N., *Am. Soc.* **43**, 934. — Wird durch 67%ige Schwefelsäure zersetzt. Verändert sich nicht bei längerem Erhitzen mit 50%iger Kalilauge. Addiert Brom unter Bildung von 3.4-Dibrom-2.6-dimethyl-hexahydrobenzoesäure. Bei 4-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure werden ca. 75% verestert.

15. ***γ-[Δ^2-Cyclopentenyl]-buttersäure*** $C_9H_{14}O_2$ = $\begin{matrix}HC:CH\\H_2C \cdot CH_2\end{matrix}\gt CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [β-Δ^2-Cyclopentenyl-äthyl]-malonsäure auf 150—155° (Arvin, Adams, *Am. Soc.* **50**, 1793). — Kp_4: 125—126°. D_4^{20}: 0,9904. n_D^{20}: 1,4718. — Bactericide Wirkung: Ar., Ad.

16. ***α-[Δ^1-Cyclopentenyl]-buttersäure, Äthyl-Δ^1-cyclopentenyl-essigsäure*** $C_9H_{14}O_2$ = $\begin{matrix}H_2C \cdot CH\\H_2C \cdot CH_2\end{matrix}\gt C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentanol-(1)-[α-buttersäure]-(1) mit 20%iger Schwefelsäure, neben wenig α-Cyclopentyliden-buttersäure und anderen Produkten (Kon, Narayanan, *Soc.* **1927**, 1543). — Stark nach Buttersäure riechendes Öl. Kp_{15}: 138—142°. $D_4^{17,4}$: 1,0191. $n_D^{17,4}$: 1,4753. — Gibt mit Brom in Äther oder Eisessig ein unbeständiges Dibromid. — $AgC_9H_{13}O_2$.

Chlorid $C_9H_{13}OCl = C_5H_7 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COCl$. Kp_{20}: 96—98° (Kon, Narayanan, *Soc.* **1927**, 1543). — Liefert beim Behandeln mit Methylzinkjodid in Benzol unter Kühlung α-Äthyl-α-[Δ^1-cyclopentenyl]-aceton (60% der Theorie).

Amid $C_9H_{15}ON = C_5H_7 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (Kon, Narayanan, *Soc.* **1927**, 1543). Neben anderen Produkten bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Ammoniak auf Cyclopentanol-(1)-[α-buttersäure]-(1) (K., N., *Soc.* **1927**, 1548). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102—103°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

17. ***α-[Δ^2-Cyclopentenyl]-buttersäure, Äthyl-Δ^2-cyclopentenyl-essigsäure*** $C_9H_{14}O_2$ = $\begin{matrix}HC:CH\\H_2C \cdot CH_2\end{matrix}\gt CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Äthyl-[Δ^2-cyclopentenyl]-malonsäure über den Schmelzpunkt (Perkins, Cruz, *Am. Soc.* **49**, 521). — Kp_{20}: 145—150°.

18. ***α-Cyclopentyliden-buttersäure, α-Äthyl-cyclopentylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2$ = $\begin{matrix}H_2C \cdot CH_2\\H_2C \cdot CH_2\end{matrix}\gt C:C(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Cyclopentanol-(1)-[α-buttersäure]-(1) mit Acetanhydrid (Kon, Narayanan, *Soc.* **1927**, 1543). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 80—81°. — Gibt mit Brom ein unbeständiges Dibromid.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_5H_8 : C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Nitril durch längeres Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (Kon, Narayanan, *Soc.* **1927**, 1544). — Kp_{25}: 116—118°. $D_4^{19,5}$: 0,9363; $n_D^{19,5}$: 1,4742. — Gibt bei der Ozonspaltung Cyclopentanon. Liefert bei der Verseifung α-[Δ^1-Cyclopentenyl]-buttersäure und etwas α-Cyclopentyliden-buttersäure.

Chlorid $C_9H_{13}OCl = C_5H_8 : C(C_2H_5) \cdot COCl$. Kp_{16-18}: 102—106° (Kon, Narayanan, *Soc.* **1927**, 1543). — Liefert mit Methylzinkjodid in Benzol unter Kühlung α-Äthyl-α-[Δ^1-cyclopentenyl]-aceton (40% der Theorie).

Amid $C_9H_{15}ON = C_5H_8 : C(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (Kon, Narayanan, *Soc.* **1927**, 1543). Neben anderen Produkten bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Ammoniak auf Cyclopentanol-(1)-[α-buttersäure]-(1) (K., N., *Soc.* **1927**, 1548). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 97°.

Nitril $C_9H_{13}N = C_5H_8 : C(C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Äthylierung von Cyclopentyliden-cyanessigsäure-äthylester und Erwärmen des erhaltenen Esters mit Natriumäthylat-Lösung auf 40° (Kon, Narayanan, *Soc.* **1927**, 1544). — Kp_{20}: 116—118°. $D_4^{21,7}$: 0,9236; $n_D^{21,7}$: 1,4756. — Liefert bei der Ozonspaltung Cyclopentanon.

19. ***1.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1), Laurolensäure, Lauronolsäure*** $C_9H_{14}O_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C{:}C(CH_3)\\ H_2C—CH_2\end{matrix}\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form (H 56; E I 32). Lauronolsäure bildet nach SKINNER (*Am. Soc.* **45**, 1499, 1504) den Hauptbestandteil einer ungesättigten Säure, die durch Einw. von salpetriger Säure auf den Methylester der Aminocamphonansäure (Aminolauronsäure) [1]) und Verseifung des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhalten wurde. Dieses Gemisch ungesättigter Säuren scheint ähnliche Zusammensetzung wie das E I 33 (Nr. 19) als Trimethylcyclopentencarbonsäure ungewisser Struktur aufgeführte Präparat von NOYES, SKINNER (*Am. Soc.* **39**, 2702) aus Isoaminocamphonansäure zu besitzen; über dieses Präparat vgl. a. RAY, *Am. Soc.* **50**, 558; **51**, 931. Bei der Destillation von linksdrehender Camphansäure (H 56; E I 32) erhielt SKINNER keine einheitliche Lauronolsäure. — Kp_2: 101—102° (Badtemperatur 125—130°) (SK., *Am. Soc.* **45**, 1506).

20. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(3), Isolauronolsäure, β-Campholytsäure*** $C_9H_{14}O_2$ = $\begin{matrix}H_2C—CH_2\\ (CH_3)_2C\cdot C(CH_3)\end{matrix}\!>\!C\cdot CO_2H$.

5-Brom-1.1.2-trimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(3) $C_9H_{13}O_2Br$ = $\begin{matrix}BrHC—CH_2\\ (CH_3)_2C\cdot C(CH_3)\end{matrix}\!>\!C\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der von PERKIN (*Soc.* **73** [1898], 827; **83** [1903], 844) als 2-Brom-1.1.2-trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3) formulierten Brom-dihydro-β-camphylsäure (H 59) zu (LEWIS, SIMONSEN, *Soc.* **1937**, 458).

21. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(5), α-Campholytsäure*** $C_9H_{14}O_2$, Formel I. Linksdrehende Form (H 60; E I 33). Die Darstellung erfolgt am besten aus d-Camphersäure-α-äthylester (Camphersäure-o-monoäthylester) durch Elektrolyse des Natriumsalzes und nachfolgende Hydrolyse (CHANDRASENA, INGOLD, THORPE, *Soc.* **121**, 1548; vgl. WALKER, *Soc.* **63**, 496; H 60). — α-Campholytsäure liefert bei der Oxydation mit Permanganat in kalter Sodalösung 1.1.5-Trimethyl-cyclopentandiol-(4.5)-carbonsäure-(2) (Formel II) und 4-Oxo-3.3-dimethyl-pentan-dicarbonsäure-(1.2) (Formel III; E II 3, 493) (CH., I., TH., *Soc.* **121**, 1548). Bei der Oxydation mit Natriumchlorat und Osmiumtetroxyd in 2n-Natronlauge

I. $\begin{matrix}HC—C(CH_3)\\ H_2C\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$ II. $\begin{matrix}HO\cdot HC\cdot C(CH_3)(OH)\\ H_2C—CH(CO_2H)\end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$

III. $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$
IV. $HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$
V. $HO_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$
VI. $\begin{matrix}OC—CH_2\\ O\cdot C(CH_3)(CO_2H)\end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$

bei 60° erhält man α.α-Dimethyl-tricarballylsäure (Formel IV), die Säure der Formel III und eine bei 170° schmelzende chlorhaltige Säure (CH., I., TH., *Soc.* **121**, 1549); bei wochenlangem Aufbewahren von α-Campholytsäure mit Natriumchlorat und Osmiumtetroxyd in verd. Essigsäure bei Zimmertemperatur bilden sich die Säuren der Formeln II, III und IV sowie α'-Oxo-α.β.β-trimethyl-glutarsäure (Formel V; vgl. dazu E II 3, 491) (CH., I., TH., *Soc.* **121**, 1549) und das Lacton der α-Oxy-α.β.β-trimethyl-glutarsäure (Formel VI; Syst. Nr. 2619) (CH., I., TH., *Soc.* **121**, 1550; **127**, 1677).

22. ***1.1.5-Trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(2)*** $C_9H_{14}O_2$ = $\begin{matrix}HC—CH(CH_3)\\ HC\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$.

2.5-Dibrom-1.1.5-trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(2) $C_9H_{12}O_2Br_2$ = $\begin{matrix}HC—CBr(CH_3)\\ HC\cdot CBr(CO_2H)\end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$. Diese Konstitution kommt wahrscheinlich der von PERKIN (*Soc.* **83** [1903], 840, 843) beschriebenen Dibrom-dihydro-α-camphylsäure (H 62) zu (LEWIS, SIMONSEN, *Soc.* **1936**, 734).

23. ***x-Trimethyl-cyclopenten-(x)-carbonsäure-(x)*** $C_9H_{14}O_2$ = $(CH_3)_3C_5H_4\cdot CO_2H$ (E I 33, Nr. 19). Vgl. hierzu RAY, *Am. Soc.* **51**, 931; vgl. a. die Angaben im Artikel Lauronolsäure (s. o.).

---

[1]) Aminocamphonansäure und Isoaminocamphonansäure sind die aus Campheramidsäure bzw. Isocampheramidsäure gewonnenen diastereoisomeren 3-Amino-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäuren-(1) (vgl. E I **14**, 527).

24. ***1.1-Dimethyl-3-propenyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)*** $C_9H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot CH:CH \cdot HC \underset{(CH_3)_2C}{\overset{|}{}} >CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei langsamem Destillieren von Chrysanthemumdicarbonsäure (Syst. Nr. 967) unter Atmosphärendruck (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 211). — Dünnflüssiges Öl. Kp_{12}: ca. 133°. — Liefert bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung Acetaldehyd und ein nicht flüchtiges Produkt, das bei nachfolgender Oxydation mit Permanganat l-trans-Caronsäure gibt.

Chlorid $C_9H_{13}OCl = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot COCl$. Kp_{12}: 95° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 211). — Gibt mit Pyrethrolon einen schwach insecticid wirkenden Ester.

25. ***3-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2), 2.5-Methylen-hexahydro-o-toluylsäure*** $C_9H_{14}O_2$, Formel I. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. ALDER, STEIN, *A.* 514 [1934], 205.

I. $H_2C—CH—CH \cdot CO_2H$; CH_2; $H_2C—CH—CH \cdot CH_3$

II. CH_2; CO_2H; H; H; CH_3

a) trans-endo-Form (Formel II). *B.* Aus trans-endo-3.6-Methylen-hexahydro-o-toluylaldehyd (E II 7, 71) beim Aufbewahren an der Luft (DIELS, ALDER, *A.* 470, 95). — Krystalle (aus Acetonitril). F: 66°.

b) cis-Form. *B.* Analog der trans-Form (DIELS, ALDER, *A.* 470, 95). — Schwerflüssiges Öl. Erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt bei Handwärme. Kp_{13}: 136—137°.

5. Carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_2$.

1. ***α-[Δ¹-Cyclohexenyl]-buttersäure, Äthyl-Δ¹-cyclohexenyl-essigsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = H_2C<\underset{CH_2—CH_2}{\overset{CH_2—CH}{}}>C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ (H 63 als α-[Cyclohexen-(1)-yl]-buttersäure oder α-Cyclohexyliden-buttersäure beschrieben). — *B.* Durch Oxydation von α-Äthyl-α-[Δ¹-cyclohexenyl]-aceton (E II 7, 109) mit alkal. Hypobromit-Lösung bei 0° (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1542). Neben geringeren Mengen α-Cyclohexyliden-buttersäure bei längerer Einw. von alkoh. Schwefelsäure auf α-Cyclohexyliden-butyronitril und Verseifung des entstandenen Esters mit alkoh. Kalilauge (K., N., *Soc.* **1927**, 1539, 1540). Der Äthylester entsteht aus Cyclohexanol-(1)-[α-buttersäure]-(1)-äthylester (vgl. H 63) auch beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid (K., N., *Soc.* **1927**, 1540). — Kp_{20}: 154—156°. $D_4^{20,6}$: 1,0153; $n_D^{20,6}$: 1,4701. — Lagert sich beim Kochen mit 20%iger Kalilauge teilweise in ein nicht näher beschriebenes Lacton um, das sich in ein Silbersalz $AgC_{10}H_{17}O_3$ überführen läßt; daneben entstehen Spuren von α-Cyclohexyliden-buttersäure. Bei der Ozonisierung in Chloroform, Zersetzung des Ozonids mit kaltem Wasser und Destillation des Reaktionsprodukts, das mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung gibt, mit 20%iger Schwefelsäure und Wasserdampf erhält man Adipinsäure. — $AgC_{10}H_{15}O_2$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_6H_9 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 63). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{15-18}: 112—116° (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1540). $D_4^{18,2}$: 0,8626. n_D: 1,4559.

Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = C_6H_9 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COCl$. Kp_{28}: 128° (BIRCH, KON, NORRIS, *Soc.* **123**, 1373). — Liefert in Benzol mit Methylzinkjodid α-Äthyl-α-[Δ¹-cyclohexenyl]-aceton (B., K., N.), mit Äthylzinkjodid geringe Mengen 3-[Δ¹-Cyclohexenyl]-hexanon-(4) (KON, *Soc.* **1926**, 1797).

Amid $C_{10}H_{17}ON = C_6H_9 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-[Δ¹-Cyclohexenyl]-buttersäure (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1540) und aus Cyclohexanol-(1)-[α-buttersäure]-(1) (KON, N., *Soc.* **1927**, 1548) durch aufeinanderfolgende Einw. von Thionylchlorid und von Ammoniak in Benzol. — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 115—116° (KON, N.; KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2150).

α-[Δ¹-Cyclohexenyl]-butyronitril $C_{10}H_{15}N = C_6H_9 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf α-[Δ¹-Cyclohexenyl]-buttersäureamid in Phosphoroxychlorid (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2150). — Kp_{12}: 112°. $D_4^{17,4}$: 0,9263. $n_D^{17,4}$: 1,4794. — Wandelt sich bei der Einw. von 1n-Natriumäthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei 10% α-[Δ¹-Cyclohexenyl]-butyronitril liegenden Gleichgewicht in α-Cyclohexyliden-butyronitril um; Geschwindigkeit dieser Reaktion: K., L.

2. ***α-Cyclohexyliden-buttersäure, α-Äthyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = H_2C<\underset{CH_2 \cdot CH_2}{\overset{CH_2 \cdot CH_2}{}}>C:C(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Cyclohexanol-(1)-[α-buttersäure]-(1) mit Acetanhydrid, neben anderen Produkten (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1540; KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2150). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 62° (KA., L.). — Gibt bei der Ozonspaltung in Chloroform und nachfolgenden Zersetzung mit kaltem

Wasser etwas Adipinsäure und Spuren von Cyclohexanon (KON, N.). Lagert sich beim Kochen mit 20—50%iger Kalilauge teilweise in α-[Δ^1-Cyclohexenyl]-buttersäure und ein nicht näher beschriebenes Lacton um, das sich in ein Silbersalz $AgC_{10}H_{17}O_3$ überführen läßt (KON, N.). — Silbersalz $AgC_{10}H_{15}O_2$ (KON, N.).

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_6H_{10}{:}C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Verseifung von α-Cyclohexyliden-butyronitril mit alkoh. Schwefelsäure (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1539, 1540). — Nicht rein erhalten. Kp_{20-23}: 120—124°. $D_4^{18,8}$: 0,9363; $n_D^{18,8}$: 1,4683. — Gibt bei der Verseifung überwiegend α-[Δ^1-Cyclohexenyl]-buttersäureäthylester.

Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = C_6H_{10}{:}C(C_2H_5)\cdot COCl$. Als Siedepunkt wird angegeben Kp_{20}: 110° bis 112° (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1540—1541); Kp_{10}: 110—111° (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2150). — Liefert mit Methylzinkjodid in Benzol unter Kühlung α-Äthyl-α-[Δ^1-cyclohexenyl]-aceton (KON, N.).

Amid $C_{10}H_{17}ON = C_6H_{10}{:}C(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 108—109° (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2150).

α-Cyclohexyliden-butyronitril $C_{10}H_{15}N = C_6H_{10}{:}C(C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von α-Cyclohexyliden-buttersäureamid mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2150). Durch Äthylierung von Cyclohexyliden-cyanessigsäure-äthylester und Erwärmen des erhaltenen Esters (vgl. Syst. Nr. 967) mit Natriumäthylat-Lösung auf 40° (FARROW, KON, *Soc.* **1926**, 2134). — Kp_{20}: 129° (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1540); Kp_{11-12}: 112—114° (KA., L.). D_4^{21}: 0,9228; n_D^{21}: 1,4892 (F., K.); D_4^{17}: 0,9225—0,9228; n_D^{17}: 1,4887 (KA., L.). — Liefert bei längerem Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure und nachfolgender Verseifung mit alkoh. Kalilauge ein Gemisch von viel α-[Δ^1-Cyclohexenyl]-buttersäure und wenig α-Cyclohexyliden-buttersäure (KON, N.). Wandelt sich bei der Einw. von 1n-Natriumäthylat-Lösung bei 25° bis zu einem bei 90% α-Cyclohexyliden-butyronitril liegenden Gleichgewicht in α-[Δ -Cyclohexenyl]-butyronitril um; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KA., L., *Soc.* **1929**, 2150. Reagiert nicht mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (F., KON).

3. ***α-[Δ^1-Cyclohexenyl]-isobuttersäure*** $C_{10}H_{16}O_2 =$
$H_2C\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\rangle C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = C_6H_9\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmen von α-[Δ^1-Cyclohexenyl]-isobuttersäure (E I 34) mit Thionylchlorid (BIRCH, KON, NORRIS, *Soc.* **123**, 1373). — Liefert mit Methylzinkjodid in Benzol unter Kühlung α.α-Dimethyl-α-[Δ^1-cyclohexenyl]-aceton.

4. ***α-[3-Methyl-cyclohexyliden]-propionsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 =$
$H_2C\langle\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}\rangle C{:}C(CH_3)\cdot CO_2H$ (vgl. H 63). *B.* Neben überwiegenden Mengen des Äthylesters beim Kochen von 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[α-propionsäure]-(3)-äthylester [aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] mit technischer Ameisensäure (BECHERER, *Helv.* 8, 191). — Kp_{12}: 146—148°.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3\cdot C_6H_8{:}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (vgl. H 63; E I 34). *B.* s. im vorangehenden Artikel. Kp_{12}: 114—118° (BECHERER, *Helv.* 8, 191). — Liefert beim Kochen mit Natrium und Alkohol α-[3-Methyl-cyclohexyliden]-propionsäure und nur wenig β-[3-Methylcyclohexyl]-propylalkohol.

5. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(2), β-Cyclogeraniumsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = H_2C\langle\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)\\ CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\rangle C\cdot CO_2H$ (H 65). Wird durch alkoh. Salzsäure nicht verestert (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* **1926** I, 80).

6. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2), α-Cyclogeraniumsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = H_2C\langle\begin{matrix}CH = C(CH_3)\\ CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\rangle CH\cdot CO_2H$ (H 65; E I 35). Wird durch alkoh. Salzsäure nicht verestert (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* **1926** I, 80).

7. ***1.1.2-Trimethyl-cyclohexen-(2 oder 3)-carbonsäure-(6)*** $C_{10}H_{16}O_2 =$
$HC\langle\begin{matrix}C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}\rangle CH\cdot CO_2H$ oder $HC\langle\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\\ CH \text{———} CH_2\end{matrix}\rangle CH\cdot CO_2H$. Linksdrehende Form. Zur Konstitution vgl. BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* **1927**, 81. — *B.* Durch Hydrolyse des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **127**, 1302). — Sehr viscoses Öl. Kp_{16}: 150—152°. $[\alpha]_{546,1}$: —38,5° (Alkohol; c = 3). — Absorbiert Brom in Chloroform-Lösung rasch; entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung (G., S.). — Ammoniumsalz. Tafeln. Zersetzt sich bei 147—148° (G., S.). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Silbersalz $AgC_{10}H_{15}O_2$. Schwer löslich in Wasser (G., S.). — Calciumsalz und Bariumsalz. Schwer löslich in Wasser (G., S.).

Methylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf eine siedende ätherische Lösung von rechtsdrehendem trans-1.1.6-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2)-methylester und Kochen des Reaktionsprodukts mit Diäthylanilin (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **127**, 1302). — Wohlriechendes Öl. Kp_{14}: 105—107°.

8. ***2.3.5-Trimethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1) oder 2.4.6-Trimethyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{16}O_2 = HC\!\!<\!\!{CH(CH_3)\cdot CH(CH_3) \atop C(CH_3)\text{———}CH_2}\!\!>\!\!CH\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot C\!\!<\!\!{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH\cdot CH(CH_3)}\!\!>\!\!CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Crotonsäure mit 2-Methyl-pentadien-(1.3) im Rohr auf 180° (DIELS, ALDER, *A.* **470**, 91). — Krystalle. F: 98°. Kp_{14}: 134°.

9. ***α-[Δ²-Cyclopentenyl]-n-valeriansäure, Propyl-Δ²-cyclopentenyl-essigsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = {HC:CH \atop H_2C\cdot CH_2}\!\!>\!\!CH\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Propyl-Δ²-cyclopentenyl-malonsäure über den Schmelzpunkt (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* **49**, 521). — Siedet unter 20 mm Druck bei 150—160°.

10. ***α-[Δ²-Cyclopentenyl]-isovaleriansäure, Isopropyl-Δ²-cyclopentenyl-essigsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = {HC{=}CH \atop H_2C{-}CH_2}\!\!>\!\!CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Isopropyl-Δ²-cyclopentenyl-malonsäure über den Schmelzpunkt (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* **49**, 521). — Kp_{20}: 158—161°.

11. ***1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentan-carbonsäure-(2), Pulegensäure, α-Pulegensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = {CH_3\cdot HC\text{———}CH\cdot CO_2H \atop H_2C\cdot CH_2\cdot C{:}C(CH_3)_2}$. Rechtsdrehende Form (H 68; E I 36). Darstellung durch Kochen von Pulegondibromid mit Natriumäthylat-Lösung (vgl. H 68; E I 36): RUPE, SCHÄFER, *Helv.* **11**, 467. — Kp_{12}: 144—150°. D_4^{20}: 1,0050. $[\alpha]_D^{20}$: +48,18° (unverdünnt). Rotationsdispersion: R., SCH.

Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = (CH_3)_2C{:}C_5H_6(CH_3)\cdot COCl$ (H 68). $Kp_{11,5}$: 97—100° (RUPE, SCHÄFER, *Helv.* **11**, 468). — Gibt mit Zinkdimethyl in Benzol erst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur 1-Methyl-3-isopropyliden-2-acetyl-cyclopentan und ein gelbes Öl (Kp_{10}: 184—187°).

12. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(4)-essigsäure-(2), [1.2.2-Trimethyl-Δ³-cyclopentenyl]-essigsäure, α-Epicampholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = {HC\cdot C(CH_3)_2 \atop HC\text{——}CH_2}\!\!>\!\!C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende Form, l-α-Epicampholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° (PERKIN, TITLEY, *Soc.* **119**, 1103) und beim Kochen von [l-Epicampher]-oxim (E II **7**, 105) mit verd. Säuren (P., T., *Soc.* **119**, 1096). — Zähflüssiges Öl. Kp_{100}: 181°; Kp_{30}: 166°. $[\alpha]_D$: —38,4° (Essigester; c = 4). — Liefert bei der Oxydation mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung bei 0° unter Durchleiten von Kohlendioxyd das Lacton der 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-on-(4)-essigsäure-(2) (Formel I; Syst. Nr. 2476), 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(4)-essigsäure-(2) und andere Produkte.

I. $\begin{array}{l} H_2C{-}C(CH_3){-}CH_2 \\ \quad|\quad C(CH_3)_2\quad CO \\ OC{-}CH\text{———}O \end{array}$ II. $\begin{array}{l} H_2C{-}C(CH_3){-}CH_2 \\ \quad|\quad C(CH_3)_2\quad CO \\ H_2C{-}CH\text{———}O \end{array}$

Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von [l-Epicampher]-oxim mit 20%iger Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf dem Wasserbad (PERKIN, TITLEY, *Soc.* **119**, 1093, 1094, 1102). — Öl. Kp_{100}: 145°; Kp_{754}: 214°. D_{15}^{15}: 0,921. n_D^{15}: 1,4732. $[\alpha]_D$: —27,4° (Essigester; c = 8). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol l-α-Epicamphylamin (Syst. Nr. 1595). Wird bei 3-tägigem Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verändert; beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° erhält man l-α-Epicampholensäure und Dihydro-l-α-epicampholenolacton (Formel II; Syst. Nr. 2460).

b) ***Rechtsdrehende Form, d-α-Epicampholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Hydrolyse von d-α-Epicampholensäurenitril (PERKIN, TITLEY, *Soc.* **119**, 1104). — Kp_{30}: 164—165°. $[\alpha]_D$: +39,2° (Essigester).

Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von [d-Epicampher]-oxim (E I **7**, 86) mit 20%iger Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf dem Wasserbad (PERKIN, TITLEY, *Soc.* **119**, 1103). — Kp_{100}: 146—147°. $[\alpha]_D$: +26,2° (Essigester; c = 4).

13. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-essigsäure-(3), [2.3.3-Trimethyl-Δ^1-cyclopentenyl]-essigsäure, β-Campholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ =
H_2C—CH_2>$C\cdot CH_2\cdot CO_2H$.
$(CH_3)_2C\cdot C(CH_3)$/

Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CN$ (H 70). *B.* Aus [d-Campher]-oxim beim Erhitzen im Chlorwasserstoff-Strom oder beim Schmelzen des Hydrochlorids (LEHMANN, *Z. ang. Ch.* **36**, 361).

14. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-essigsäure-(5), [2.2.3-Trimethyl-Δ^3-cyclopentenyl]-essigsäure, α-Campholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ =
HC——CH_2>$CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.
$CH_3\cdot C\cdot C(CH_3)_2$/

a) ***Rechtsdrehende Form, d-α-Campholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 71; E I 37). *B.* Aus rechtsdrehendem α-Campholenaldehyd (E II 7, 84) durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd (PRILESHAJEW, WERSCHUK, Ж. **61**, 463; *C.* **1929** II, 2556). — Flüssigkeit. Kp_{740}: 252—256°; Kp_{13}: 148—149°; D_0^0: 1,0143; D_{15}^{15}: 1,0033; n_D^{15}: 1,4742 (P., W.). — Gibt bei mehrtägigem Erwärmen mit Silberoxyd und Calciumoxyd in Wasser auf 60° d-Campher und α-Oxo-α-campholensäure (CHANDRASENA, INGOLD, *Soc.* **121**, 1554).

Amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 71; E I 37). F: 126—127° (PRILESHAJEW, WERSCHUK, Ж. **61**, 463; *C.* **1929** II, 2556).

α-Campholenhydroxamsäure $C_{10}H_{17}O_2N = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ (E I 37). F: 119° bis 120° (LIPP, LAUSBERG, *A.* **486**, 282).

1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-bromessigsäure-(5)-methylester, α-Brom-α-campholensäure-methylester $C_{11}H_{17}O_2Br = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei langsamem Zusatz von Natriummethylat-Lösung zu einer siedenden Lösung von α.β-Dibrom-d-campher (E II 7, 102) in Methanol (BURGESS, *Soc.* **125**, 2378). — Kp_{14}: 134°. $[\alpha]_D^{20}$: —15,6° (Benzol; p = 48). Rotationsdispersion in Benzol (λ = 670,8—435,8 mμ) bei 20°: B. — Bei längerem Aufbewahren mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak entsteht hauptsächlich α-Brom-campholenamid (s. u.) neben geringen Mengen α'-Brom-campholenamid (s. u.) und einer Verbindung vom Schmelzpunkt 123°.

1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-bromessigsäure-(5)-äthylester, α-Brom-α-campholensäure-äthylester $C_{12}H_{19}O_2Br = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben α'.β-Dibrom-d-campher (E II 7, 102) bei der Einw. von siedender 0,01 n-alkoholischer Natronlauge auf α.β-Dibrom-d-campher (E II 7, 102) (BURGESS, *Soc.* **125**, 2378). Bei langsamem Zusatz von Natriumäthylat-Lösung zu einer siedenden Lösung von α.β-Dibrom-d-campher in Alkohol (B.). — Kp_{15}: 140°. D_4^{25}: 1,235. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —68,5° (Benzol; p = 18). Rotationsdispersion in Benzol (λ = 670,8—435,8 mμ) bei 20°: B. — Färbt sich beim Aufbewahren bräunlichgelb. Entfärbt kalte Permanganat-Lösung und Bromwasser. Liefert beim Kochen mit 10%iger Kalilauge α-Oxy-campholensäure und ein Gemisch ungesättigter Säuren.

1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-bromessigsäure-(5)-amid $C_{10}H_{16}ONBr = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH_2$.

a) Linksdrehende Form, α-Brom-campholenamid. *B.* Neben geringeren Mengen α'-Brom-campholenamid beim Aufbewahren von α-Brom-campholensäure-methylester mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak (BURGESS, *Soc.* **125**, 2379). — Prismen (aus Ligroin oder Benzol). F: 110—111°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und heißem Benzol, schwer in kaltem Ligroin. $[\alpha]_{578,0}$: —29°; $[\alpha]_{546,1}$: —32°; $[\alpha]_{435,8}$: —54° (Alkohol; c = 2,3).

b) Rechtsdrehende Form, α'-Brom-campholenamid. Vermutlich diastereoisomer mit der vorangehenden Verbindung. — *B.* s. bei α-Brom-campholenamid. — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 112,5° (BURGESS, *Soc.* **125**, 2380). Gibt mit α-Brom-campholenamid Schmelzpunktsdepression. $[\alpha]_{578,0}$: +45°; $[\alpha]_{546,1}$: +52°; $[\alpha]_{435,8}$: +96° (Alkohol; c = 1,2).

b) ***Linksdrehende Form, l-α-Campholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Nitrils (PERKIN, TITLEY, *Soc.* **119**, 1104). — Kp_{20}: 155°.

Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Säuren auf [l-Campher]-oxim (PERKIN, TITLEY, *Soc.* **119**, 1104). — Kp_{100}: 153°.

c) ***Inaktive Form, dl-α-Campholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 73). *B.* Aus gleichen Teilen der optisch-aktiven Komponenten (PERKIN, TITLEY, *Soc.* **119**, 1104). Zur Bildung durch Verseifung des Nitrils (H 73) vgl. GOSS, INGOLD, *Soc.* **127**, 2780; zur Reinigung erhitzt man das Ammoniumsalz auf höhere Temperatur und verseift das erhaltene Amid (LIPP, *B.* **55**, 1888). — Kp_{40}: 169° (P., T.); Kp_{15}: 148,2—149,2° (korr.) (L.); Kp_1: 137° (G., I.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Äther bei gewöhnlicher Temperatur oder in Gegenwart von Nickel bei 200° dl-cis-α-Campholansäure (L.).

Amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 73). Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 115—116° (korr.) (LIPP, *B.* 55, 1888). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Methanol + Äther dl-trans-α-Campholansäureamid.

Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CH_2\cdot CN$ (H 73). Kp_5: 100° (GOSS, INGOLD, *Soc.* 127, 2780).

15. ***1.2.2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{16}O_2 = \begin{matrix} CH_2:C\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = CH_2:C_5H_4(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 12-stdg. Kochen von Brom-d-campholsäure-äthylester (S. 18) mit Natriumäthylat-Lösung (RUPE, JÄGGI, *Helv.* 3, 664). — Öl von angenehmem aromatischem Geruch. Kp_{12}: 93°. D_4^{20}: 0,9466. n_α: 1,4558; n_D: 1,4577; n_β: 1,4647; n_γ: 1,4701. $[\alpha]_D^{20}$: +26,73° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +16,4° (Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in Substanz und in Benzollösung: R., J. — Gibt mit Brom in kaltem Chloroform eine Verbindung $C_{12}H_{19}OBr$ (Nadeln oder Blättchen aus Benzin; F: 149°). Geht bei der Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig wieder in Brom-d-campholsäure-äthylester über.

16. ***1.1-Dimethyl-3-[β.β-dimethyl-vinyl]-cyclopropan-carbonsäure-(2), 1.1-Dimethyl-3-isobutenyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_{16}O_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C:CH\cdot HC \\ (CH_3)_2C \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende trans-Form, d-trans-Chrysanthemumsäure, natürliche Chrysanthemumsäure, Chrysanthemummonocarbonsäure***, Pyrethronsäure $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C:CH\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 202. — *B.* Aus dem Semicarbazon des Pyrethrins I (S. 46) bei mehrtägigem Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischer oder wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge in der Kälte, neben anderen Produkten (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 196, 198, 203). Beim Verseifen der wirksamen Anteile des dalmatinischen Insektenpulvers (YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 194, 206, 209; *C.* 1926 I, 693; vgl. ST., RU., REUSS, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 17, S. 5; *C.* 1927 II, 2282). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp: ca. 245°; Kp_{12}: 135°; $Kp_{0,1}$: 90° (ST., RU.); α_D^{20}: +20,1° (l = 1 dm?) (ST., RU., *Helv.* 7, 203). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser (ST., RU.). — Wird bei längerem Erhitzen auf 200° nur wenig verändert (ST., RU., *Helv.* 7, 204). Liefert bei der Ozonspaltung in Chloroform-Lösung l-trans-Caronsäure und Aceton (ST., RU., *Helv.* 7, 206; vgl. Y.), sowie trans-Caronsäure-halbaldehyd (Y.). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler wäßriger Lösung bei 0° Dioxydihydrochrysanthemumsäure (Y.). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium in verd. Alkohol entsteht 1.1-Dimethyl-3-isobutyl-cyclopropan-carbonsäure-(2) (ST., RU., *Helv.* 7, 205). Reagiert heftig mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Bildung eines unbeständigen Dibromids (ST., RU., *Helv.* 7, 203). — Silbersalz. Pulver. Unlöslich in Wasser (ST., RU., *Helv.* 7, 205).

Chrysanthemumsäure-methylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C:CH\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Semicarbazon des Pyrethrins I (S. 46) bei mehrtägigem Aufbewahren mit methylalkoholisch-wäßriger Natronlauge bei 0°, neben anderen Produkten (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 196). Aus dem Silbersalz der Chrysanthemumsäure und Methyljodid (ST., R., *Helv.* 7, 204). — Schwach nach Insektenpulver riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 99°; Kp_{11}: 96—97°; Kp_{10}: 86—87° (ST., R., *Helv.* 7, 187, 204). α_D^{20}: +20,74° (l = 1 dm?) (ST., R., *Helv.* 7, 204). — Liefert bei der Ozonspaltung in Chloroform-Lösung l-trans-Caronsäure-monomethylester, Aceton und Acetonperoxyd (ST., R., *Helv.* 7, 206).

Chrysanthemumsäure-äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C:CH\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei mehrtägigem Aufbewahren des Semicarbazons des Pyrethrins I (S. 46) mit äthylalkoholisch-wäßriger Natronlauge erst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 198). — Kp_{10}: 112°.

Chrysanthemumsäureester des 1-Methyl-cyclopentanol-(4)-ons-(3) $C_{16}H_{24}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot O\cdot HC\!\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ CO\cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Chrysanthemumsäurechlorid und 1-Methyl-cyclopentanol-(4)-on-(3) in Gegenwart von Chinolin in Benzol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 438). — Öl. Krystallisiert bei längerem Aufbewahren. $Kp_{0,7}$: 140—142°. — Beim Behandeln mit Natrium oder Natriumamid und Allylbromid in Äther entstehen hochsiedende ölige Produkte.

Chrysanthemumsäureester des 1-Methyl-2-propenyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-ons-(4) $C_{19}H_{26}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot O\cdot C\!\!<\!\begin{matrix} C(CH:CH\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH_3 \\ CO\text{————}CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-2-propenyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-on-(4) (E II 7, 547) und Chrysanthemumsäurechlorid in

Gegenwart von Chinolin in Benzol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 424). — Sehr dickflüssiges Öl. Kp_1: 165°. — Wirkt nicht insecticid.

Chrysanthemumsäureester des 3-Allyl-1-oxymethylen-cyclopentanons-(2) $C_{19}H_{26}O_3$ = $(CH_3)_2C{:}CH\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot O\cdot CH{:}C\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2}$. *B.* Aus 3-Allyl-1-oxymethylen-cyclopentanon-(2) (E II 7, 547) und Chrysanthemumsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin in kaltem Benzol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 447). — Dickes, blaßgelbes Öl. $Kp_{0,75}$: 158° bis 160°. — Wirkt nicht insecticid.

Chrysanthemumsäureester des Pyrethrolons, Pyrethrin I $C_{21}H_{28}O_3$ =
$(CH_3)_2C{:}CH\cdot HC\langle{}_{(CH_3)_2C}\rangle CH\cdot CO\cdot O\cdot HC\cdot C(CH_3)\langle{}_{H\,C\text{——}CO}\rangle C\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH_2$. Ist nicht einheitlich; zur Zusammensetzung, Konstitution und Einheitlichkeit des Pyrethrolon-Anteils vgl. die E II 8, 134 zitierte Literatur. — *V.* Im dalmatinischen Insektenpulver, den gepulverten Blüten von Chrysanthemum cinerariifolium Bocc. (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 183); zur Isolierung extrahiert man die Droge mit Petroläther (ST., R., *Helv.* **7**, 184) oder mit Aceton (GNADINGER, CORL, *Am. Soc.* **51**, 3055) und reinigt durch Überführung in das Semicarbazon und Hydrolyse und durch Behandeln mit Chromsäure oder Permanganat (ST., R.; GN., C.). — *B.* Aus Chrysanthemumsäurechlorid und Pyrethrolon in Gegenwart von Chinolin in Benzol (ST., Mitarb., *Helv.* **7**, 398; ST., R., *Helv.* **7**, 451). — Schwach riechendes zähflüssiges Öl. $Kp_{0,13}$: 145—150° (ST., R., *Helv.* **7**, 451). $[\alpha]_D$: —16,2° bis —18,9° (Äther; c = 6—7) (ST., R., *Helv.* **7**, 451). — Reduziert alkal. Kupferlösung (GNADINGER, CORL, *Am. Soc.* **51**, 3057). — Insecticide Wirkung: STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* **7**, 398; ST., RUZICKA, *Helv.* **7**, 453; GN., C., *Am. Soc.* **51**, 3056; TATTERSFIELD, HOBSON, GIMINGHAM, *J. agric. Sci.* **19**, 270; *C.* **1929** II, 3056. — Zur Bestimmung von „Pyrethrin" (= Pyrethrin I und II) in Insektenpulver extrahiert man mit Petroläther, dampft ab, behandelt den Extrakt mit Methanol, verseift den methylalkoholischen Auszug mit methylalkoholischer Natronlauge, destilliert mit Wasserdampf und bestimmt Chrysanthemumsäure im Destillat, Chrysanthemumdicarbonsäure (aus Pyrethrin II) im Rückstand titrimetrisch (STAUDINGER, HARDER, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 18; *C.* **1927** II, 2282; vgl. T., Ho., GI.; T., Ho., *J. agric. Sci.* **19**, 435; *C.* **1929** II, 3056). Colorimetrische Bestimmung von „Pyrethrin" in Insektenpulver auf Grund der Reduktion von alkal. Kupferlösung: GNADINGER, CORL, *Am. Soc.* **51**, 3057.

Pyrethrin II $C_{22}H_{28}O_5$ s. Syst. Nr. 967.

Semicarbazon des Pyrethrins I $C_{22}H_{31}O_3N_3$ =
$(CH_3)_2C{:}CH\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot O\cdot C_5H_3(CH_3)\langle{}^{C_5H_7}_{N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}$. Nadeln (aus Benzol). F: 122° bis 123° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 192). — Liefert bei mehrtägigem Aufbewahren mit methylalkoholisch-wäßriger Natronlauge bei 0° Pyrethrolonsemicarbazon, Chrysanthemumsäure, Chrysanthemumsäuremethylester und geringe Mengen eines bei 300° schmelzenden Semicarbazons (ST., R., *Helv.* **7**, 196, 234, 452). Bei analoger Einw. von äthylalkoholischer Natronlauge erhält man Chrysanthemumsäure und ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 260° sowie geringe Mengen Pyrethrolonsemicarbazon und Chrysanthemumsäureäthylester (ST., R., *Helv.* **7**, 198).

4-Methyl-semicarbazon des Pyrethrins I $C_{23}H_{33}O_3N_3$ =
$(CH_3)_2C{:}CH\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot O\cdot C_5H_3(CH_3)\langle{}^{C_5H_7}_{N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3}$. *B.* Aus Pyrethrin I und 4-Methyl-semicarbazid in essigsaurer Lösung (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 193). — Krystalle (aus Methanol). F: 104—106°.

Chrysanthemumsäure-anhydrid $C_{20}H_{30}O_3$ = $[(CH_3)_2C : CH\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot CO]_2O$. *B.* Aus dem Chlorid und dem Silbersalz der Chrysanthemumsäure in Äther (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 205). — Dickflüssiges Öl. Kp_{15}: 125° (ST., R., *Helv.* **7**, 205).

Chrysanthemumsäure-chlorid $C_{10}H_{15}OCl$ = $(CH_3)_2C : CH\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Aus Chrysanthemumsäure und Thionylchlorid in Petroläther erst in der Kälte, dann auf dem Wasserbad (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 204). — Öl. Kp_{12}: 85°, $Kp_{0,03}$: 58° (ST., R., *Helv.* **7**, 204). — Färbt sich beim Aufbewahren, hauptsächlich in unreinem Zustand, dunkel (ST., R., *Helv.* **7**, 204).

Chrysanthemumsäure-amid $C_{10}H_{17}ON$ = $(CH_3)_2C{:}CH\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 205). — Nadeln (aus Petroläther). F: 131° (ST., R.), 128° (YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 207; *C.* **1926** I, 693; vgl. ST., R., REUSS, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 17; *C.* **1927** II, 2282).

b) ***Inaktive trans-Form, dl-trans-Chrysanthemumsäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ =
$(CH_3)_2C : CH\cdot HC\langle{}_{(CH_3)_2C}\rangle CH\cdot CO_2H$. *B.* Neben dl-cis-Chrysanthemumsäure beim Erwärmen von 2 Mol 2.5-Dimethyl-hexadien-(2.4) mit 1 Mol Diazoessigester im Rohr auf 100° und Verseifen

des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 396). — Wurde nicht rein erhalten. Öl. Kp_{13}: 145—146°. — Liefert bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff trans-Caronsäure und Aceton.

Pyrethrolonester $C_{21}H_{28}O_3$ = $(CH_3)_2C:CH\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot O\cdot HC\cdot C(CH_3)$ $\langle$ H_2C——CO $\rangle$ $C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dl-trans-Chrysanthemumsäurechlorid und Pyrethrolon (E II 8, 134) in Gegenwart von Chinolin in Benzol (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 398). — $Kp_{0,75}$: 160°. — Insecticide Wirkung: ST., Mitarb.

Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = (CH_3)_2C:CH\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Beim Kochen von dl-trans-Chrysanthemumsäure mit Thionylchlorid in Chloroform (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 397). — Kp_{14}: 105—110°.

c) ***Inaktive cis-Form, dl-cis-Chrysanthemumsäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $(CH_3)_2C:CH\cdot HC$ $\langle$ $(CH_3)_2C$ $\rangle$ $CH\cdot CO_2H$. *B.* s. S. 46 bei dl-trans-Chrysanthemumsäure. — Krystalle (aus Petroläther). F: 115—116° (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 396). — Liefert bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung cis-Caronsäure und Aceton.

Pyrethrolonester $C_{21}H_{28}O_3$ = $(CH_3)_2C:CH\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot O\cdot HC\cdot C(CH_3)$ $\langle$ H_2C——CO $\rangle$ $C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dl-cis-Chrysanthemumsäurechlorid und Pyrethrolon in Gegenwart von Chinolin in Benzol (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 397). — $Kp_{0,75}$: 160°. — Insecticide Wirkung: ST., Mitarb.

Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = (CH_3)_2C:CH\cdot C_3H_2(CH_3)_2\cdot COCl$. *B.* Beim Kochen von dl-cis-Chrysanthemumsäure mit Thionylchlorid in Chloroform (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 397). — Kp_{14}: 110°.

17. ***1-Isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexan-carbonsäure-(4), Sabinenilansäure*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Sabinenilanaldehyd (E II 7, 107) mit Luft oder heißer verdünnter Salpetersäure (HENDERSON, ROBERTSON, BROWN, *Soc.* 121, 2720). — Prismen (aus Benzol). F: 175—176°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und kaltem Benzol. — Das Natriumsalz, das Calciumsalz und das Bariumsalz sind leicht löslich, das Silbersalz ist fast unlöslich in Wasser.

[Formel: CO_2H; HC—CH—CH_2; H_2C—C—CH_2; $CH(CH_3)_2$]

18. ***7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Apocamphancarbonsäure***, Norcamphan-1-carbonsäure $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel (E I 37). *B.* Beim Erhitzen von Ketopinsäure-semicarbazon (Syst. Nr. 1285) mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 170—180° (WEDEKIND, *B.* 57, 665). — Sublimiert im Vakuum bei 110°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser, mehr oder weniger leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser und geben mit Schwermetallsalzen Fällungen. — Calciumsalz. Blättchen. Löslich in Wasser.

[Formel: H_2C—$C(CO_2H)\cdot CH_2$; $C(CH_3)_2$; H_2C—CH——CH_2]

19. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: H_2C—CH—$C(CH_3)_2$; CH_2; H_2C—CH—$CH\cdot CO_2H$]

a) Niedrigerschmelzende Form, Camphenilansäure (H 74; E I 39). *B.* Neben überwiegenden Mengen Camphenilanaldehyd und wenig Isocamphenilansäure beim Behandeln von Dicamphenyläther (E II 6, 105) mit 50%iger Schwefelsäure, zuletzt bei Siedetemperatur (LIPP, *J. pr.* [2] **105**, 62). Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von dl-Camphen mit einer Lösung von Chromtrioxyd in Acetanhydrid + Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (TREIBS, SCHMIDT, *B.* **61**, 463). — Nadeln (aus Methanol). F: 70—72°; Kp_{20}: 158° (T., SCH.). — Das Calciumsalz ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (LIPP, *A.* **382** [1911], 291; T., SCH.; vgl. dagegen BREDT, JAGELKI, *A.* **310** [1899], 124).

b) Höherschmelzende Form, Isocamphenilansäure (H 74; E I 39). *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. Entsteht ferner neben überwiegenden Mengen Camphenilanaldehyd beim Sättigen einer wäßr. Lösung von ω-Amino-tricyclen-hydrochlorid (Syst. Nr. 1596) mit Chlorwasserstoff und nachfolgenden kurzen Kochen (LIPP, *B.* **53**, 775).

20. ***7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2), α-Fenchenilansäure*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Linksdrehende Form (E I 39). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von l-α-Fenchen mit einer kalten Lösung von Chromtrioxyd in Acetanhydrid + Tetrachlorkohlenstoff (TREIBS,

[Formel: H_2C—CH——$CH\cdot CO_2H$; $C(CH_3)_2$; H_2C—CH——CH_2]

SCHMIDT, *B.* 61, 464). — Basisches Kupfersalz. Hellblau. Schwer löslich in heißem, etwas leichter in kaltem Wasser (KOMPPA, ROSCHIER, *A.* 470, 142). — Silbersalz. Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung (K., R.). Lichtempfindlich. — Magnesiumsalz. Leicht löslich in Wasser (K., R.). — Calciumsalz. Krystalle. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (T., SCH.). — Zinksalz. Löslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser (K., R.). — Bleisalz. Schwer löslich in kaltem und in heißem Wasser (K., R.). — Eisensalz. Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser (K., R.).

21. ***Pinocampholensäure von Tiemann, Kerschbaum*** $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{15}\cdot CO_2H$ (H 75).

H 75, Textzeile 8 v. u. statt „Pinocampholenolacton" lies „Pinodihydrocampholenolacton".

22. ***Carbonsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{15}\cdot CO_2H$ ***aus Gingergrasöl*** s. E II 7, 107.

23. ***Carbonsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{15}\cdot CO_2H$ ***aus Lemongrasöl*** s. E II 7, 108.

[AMMERLAHN]

6. Carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_2$.

1. ***1.1.3.5 (oder 1.1.2.5) - Tetramethyl - cyclohexen - (5) - carbonsäure-(2 oder 3)*** $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C{<}{}^{CH_2\cdot CH(CH_3)}_{CH - C(CH_3)_2}{>}CH\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot C{<}{}^{CH_2\cdot CH(CO_2H)}_{CH - C(CH_3)_2}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von Crotonsäure mit 2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3) im Rohr auf 150° (DIELS, ALDER, *A.* 470, 91). — Krystalle. F: 88,5—89°. Kp_{14}: 166—168°.

2. ***5-[Δ^2-Cyclopentenyl]-pentan-carbonsäure-(1), ε-[Δ^2-Cyclopentenyl]-n-capronsäure*** $C_{11}H_{18}O_2 = {}^{HC:CH}_{H_2C\cdot CH_2}{>}CH\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [δ-(Δ^2-Cyclopentenyl)-butyl]-malonsäure auf 150—155° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793). — Kp_5: 149° bis 154°. D_4^{20}: 0,9862. n_D^{20}: 1,4740. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1790.

3. ***1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-pentan-carbonsäure-(1), α-[Δ^2-Cyclopentenyl]-n-capronsäure, Butyl-[Δ^2-cyclopentenyl]-essigsäure*** $C_{11}H_{18}O_2 = {}^{HC:CH}_{H_2C\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Butyl-[Δ^2-cyclopentenyl]-malonsäure über den Schmelzpunkt (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 521). — Kp_{20}: 167—169°.

4. ***Dekahydronaphthalin - carbonsäure - (1), Dekalin - carbonsäure - (1), Dekahydro-α-naphthoesäure*** $C_{11}H_{18}O_2$, Formel I. *B.* Durch Hydrierung von Naphthoesäure-(1) sowie von dl-1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1) in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 25, 430, 432; *C.* 1928 I, 1185). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°.

Chlorid $C_{11}H_{17}OCl = C_{10}H_{17}\cdot COCl$. Kp_{120}: 200° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 25, 431; *C.* 1928 I, 1185).

Amid $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17}\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 198—199° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 25, 431; *C.* 1928 I, 1185).

I. $H_2C{<}{}^{CH_2-CH(H)-CH(CO_2H)}_{H_2C-CH_2-CH(H)-CH_2}{>}CH_2$ — II. $H_2C{<}{}^{CH_2-CH(H)-CH_2}_{H_2C-CH_2-CH(H)-CH_2}{>}CH\cdot CO_2H$

5. ***Dekahydronaphthalin - carbonsäure - (2), Dekalin - carbonsäure - (2), Dekahydro-β-naphthoesäure*** $C_{11}H_{18}O_2$, Formel II (vgl. H 77). Dekalin-carbonsäure-(2) kann in vier Racemformen auftreten, die sich paarweise vom cis- und vom trans-Dekalin ableiten. Da bei den hier beschriebenen vier Formen die Konfiguration nicht sicher feststeht und zur Charakterisierung nur die Schmelzpunkte der Amide, nicht die der Säuren selbst herangezogen werden können, werden die Säuren durch die Bezeichnungen A, B, C und D unterschieden. Die Trennung der Säuren läßt sich durch fraktionierte Krystallisation der Amide bewirken (BORSCHE, LANGE, *A.* 484, 233; KAY, STUART, *Soc.* 1926, 3040). — Das H 77 beschriebene Präparat von IPATJEW (*B.* 42, 2101) und die bei 79° bzw. 76—79° schmelzenden Präparate von v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMANN (*B.* 58, 1162) und von RANEDO, LEÓN (*An. Soc. españ.* 25, 433; *C.* 1928 I, 1185; vgl. a. LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* 26 [1928], 428) sind wahrscheinlich Gemische von Stereoisomeren (vgl. Bo., L., *A.* 484, 233 Anm. 2; K., ST.).

Eine als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dekahydro-β-naphthoesäure B erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 143—145°, über deren Amid keine Angaben vorliegen (BORSCHE, LANGE, *A.* **434**, 234 Anm. 1), ist vielleicht als Dekahydro-β-naphthoesäure C oder D anzusehen.

a) ***cis-Dekalin-carbonsäure-(2) (Schmelzpunkt des Amids 169—171° bzw. 165—166°), Dekahydro-β-naphthoesäure A*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. BORSCHE, LANGE, *A.* **434**, 223. — *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf die Magnesiumverbindung des cis-2-Chlor-dekalins in Äther (BORSCHE, LANGE, *A.* **434**, 234). Neben Dekahydro-β-naphthoesäure C bei der Reduktion von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) mit Natrium in Alkohol (KAY, STUART, *Soc.* **1926**, 3040). Aus der Enolform des Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylesters durch Hydrierung bei Gegenwart von Platinmohr in Eisessig und Verseifung des Reaktionsprodukts, neben Dekahydro-β-naphthoesäure B und anderen Produkten (HÜCKEL, GOTH, *B.* **57**, 1290). — Kp_{15}: 150° (B., L.). Erstarrt zu einer glasigen, fadenziehenden Masse (B., L.).

Amid $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17}\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 169—171° (KAY, STUART, *Soc.* **1926**, 3040), 165—166° (BORSCHE, LANGE, *A.* **434**, 234).

b) ***trans-Dekalin-carbonsäure-(2) (Schmelzpunkt des Amids 195—196°), Dekahydro-β-naphthoesäure B*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. BORSCHE, LANGE, *A.* **434**, 223. — *B.* Neben sehr geringen Mengen einer bei 143—145° schmelzenden Säure durch Einw. von Kohlendioxyd auf die Magnesiumverbindung des trans-2-Chlor-dekalins in Äther (B., L., *A.* **434**, 234). Neben geringeren Mengen Dekahydronaphthoesäure D bei der Reduktion von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) mit Natrium in Isoamylalkohol bei 150° (KAY, STUART, *Soc.* **1926**, 3040). Aus der Enolform des Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylesters durch Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig und Verseifung des Reaktionsprodukts, neben Dekahydro-β-naphthoesäure A und anderen Produkten (HÜCKEL, GOTH, *B.* **57**, 1290). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 103° (B., L.).

Amid $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17}\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 195—196° (KAY, STUART, *Soc.* **1926**, 3040), 195° (BORSCHE, LANGE, *A.* **434**, 233).

c) ***Dekalin-carbonsäure-(2) (Schmelzpunkt des Amids 139—140°), Dekahydro-β-naphthoesäure C*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Dekahydro-β-naphthoesäure A bei der Reduktion von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) mit Natrium in siedendem Alkohol (KAY, STUART, *Soc.* **1926**, 3040).

Amid $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17}\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 139—140° (KAY, STUART, *Soc.* **1926**, 3040).

d) ***Dekalin-carbonsäure-(2), (Schmelzpunkt des Amids 171—174°), Dekahydro-β-naphthoesäure D*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge neben Dekahydro-β-naphthoesäure B bei der Reduktion von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) mit Natrium in Isoamylalkohol bei 150° (KAY, STUART, *Soc.* **1926**, 3040).

Amid $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17}\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 171—174° (KAY, STUART, *Soc.* **1926**, 3040).

6. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-essigsäure-(3), Camphenilylessigsäure*** $C_{11}H_{18}O_2$, Formel I (X = H).

3-Chlor-2.2-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-essigsäure-(3), Chlorcamphenilylessigsäure, Camphenylidenessigsäure-hydrochlorid $C_{11}H_{17}O_2Cl$, Formel I (X = Cl). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Lösungen von Camphenylidenessigsäure (S. 64) oder von 2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-essigsäure-(3)-lacton (Syst. Nr. 2461) in Eisessig (LANGLOIS, *Bl.* [4] **41**, 386, 390). — Krystalle. F: 155—156°. — Liefert beim Erwärmen mit 1—2%iger Natronlauge Camphen und Kohlendioxyd.

3-Brom-2.2-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-essigsäure-(3), Bromcamphenilylessigsäure, Camphenylidenessigsäure-hydrobromid $C_{11}H_{17}O_2Br$, Formel I (X = Br). *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von Camphenylidenessigsäure (S. 64) in Eisessig (LANGLOIS, *Bl.* [4] **41**, 387). — Krystalle. F: 149—150°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft.

3-Jod-2.2-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-essigsäure-(3), Jodcamphenilylessigsäure, Camphenylidenessigsäure-hydrojodid $C_{11}H_{17}O_2I$, Formel I (X = I). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LANGLOIS, *Bl.* [4] **41**, 387). — Krystalle. Zersetzt sich bei 50—60°.

```
                                            CO2H                          CO2H
                                            ·                             ·
I.  H2C—CH—C(CH3)2               II.  H2C—C——C(CH3)2         III.  H2C—C ——C(CH3)2
    |   CH2   |                       |   CH2   |                  |   CH2   |
    H2C—CH—CX·CH2·CO2H                H2C—CH—CH·CH3                H2C—CH—CX·CH3
```

7. ***2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Isocamphan-carbonsäure-(1), Dihydrocamphen-carbonsäure-(4)*** $C_{11}H_{18}O_2$, Formel II auf S. 49. Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *A.* **489** [1931], 198. — *B.* Durch Hydrierung von Camphen-carbonsäure-(4) (S. 65) bei Gegenwart von Palladium in Eisessig (H., PF., *B.* **59**, 2294). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 170°.

3-Chlor-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Camphenchlorhydrat-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{17}O_2Cl$, Formel III auf S. 49 (X = Cl). Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *A.* **489** [1931], 198; vgl. a. ASAHINA, KAWAHATA, *B.* **72** [1939], 1541. — *B.* Aus Camphen-carbonsäure-(4) (S. 65) beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther (H., PF., *B.* **59**, 2294). — Krystalle (aus Ligroin). F: 140—142° (H., PF.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, löslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther.

3-Brom-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Camphenbromhydrat-carbonsäure-(4) $C_{11}H_{17}O_2Br$, Formel III auf S. 49 (X = Br). Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *A.* **489** [1931], 198. — *B.* Aus Camphen-carbonsäure-(4) (S. 65) und aus dem Lacton der Camphenhydrat-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 2461) beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessig unter Kühlung (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2296). — Krystalle (aus Bromwasserstoff-Eisessig). F: 169—170° (Zers.).

3.3¹-Dibrom-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Dibromid der Camphencarbonsäure-(4) $C_{11}H_{16}O_2Br_2$, Formel IV. *B.* Aus Camphen-carbonsäure-(4) und Brom in Petroläther (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2294). — Zersetzt sich bei 184—185°. Ziemlich schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

```
          CO2H                           CO2H                          CO2H
IV.  H2C—C——C(CH3)2          V.  H2C—C——CH·CH3          VI.  H2C—C——CBr·CH2Br
      |  CH2  |                   |  CH2  |                    |  CH2  |
     H2C—CH—CBr·CH2Br            H2C—CH—C(CH3)2               H2C—CH—C(CH3)2
```

8. ***2.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Isocamphan-carbonsäure-(4), Dihydrocamphen-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{18}O_2$, Formel V.

2.2¹-Dibrom-2.3.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), 2.ω-Dibrom-dihydro-camphen-carbonsäure-(1), Dibromid der Camphen-carbonsäure-(1) $C_{11}H_{16}O_2Br_2$, Formel VI. *B.* Aus Camphen-carbonsäure-(1) (S. 65) beim Behandeln mit Brom in Petroläther unter Kühlung (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2290). — Krystalle (aus Alkohol oder Xylol). Zersetzt sich bei 182°. Schwer löslich in Petroläther, Ligroin, Benzol und Chloroform.

```
      H2C—C(CH3)—CH·CO2H
VII.   |   C(CH3)2  |
      H2C—CH————CH2
```

9. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2), Camphan-carbonsäure-(2),*** Hydro-pinencarbonsäure $C_{11}H_{18}O_2$, Formel VII (vgl. H 77; E I 41, 42). Über die Konfiguration und die eventuelle Identität der folgenden Präparate untereinander und mit den im Hptw. und Ergw. I beschriebenen läßt sich nichts Sicheres aussagen; vgl. a. die Vorbemerkung im Ergw. I.

a) ***Linksdrehende Camphan-carbonsäure-(2) (F: 78—81°) von Houben, Willfroth*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$ (E I 41, Nr. 5c). *B.* Durch Umsetzung eines Bornylchlorids von fraglicher Einheitlichkeit (F: 118—124°; $[\alpha]_D^{20}$: —12,5°) mit Magnesium und Kohlendioxyd erhielt IKEDA (*Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 8; *C.* **1928** I, 50) eine in Alkohol schwach linksdrehende Säure vom Schmelzpunkt 80°; MURAYAMA, TANAKA (*J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 527, S. 3; *C.* **1926** II, 2801) geben für ein vermutlich analog hergestelltes Präparat F: 79—81° und $[\alpha]_D$: —5° an. — Die freie Säure ist gegen Ozon beständig; beim Einleiten von Ozon in warme wäßrige Lösungen der Alkalisalze bildet sich Campher (IKEDA); Campher entsteht auch bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung (M., *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 524, S. 5; *C.* **1926** I, 1160).

Methylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 41). *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (MURAYAMA, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 527, S. 3; *C.* **1926** II, 2801). — Kp_4: 106—112°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig Epicampher-carbonsäure-(6)-methylester (isoliert als Semicarbazon).

Äthylester $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (MURAYAMA, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 527, S. 3; *C.* **1926** II, 2801). — Kp_3: 110—112°.

Isopropylester $C_{14}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylester (MURAYAMA, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 527, S. 3; *C.* **1926** II, 2801). — Kp_3: 155—157°.

b) ***Rechtsdrehende Camphan-carbonsäure-(2) (F: 71°) von Houben, Willfroth*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$ (E I 42, Nr. 5d). *B.* Ein Präparat von ähnlichen Eigenschaften

erhielt Passerini (G. 54, 544) durch Hydrierung einer als d-Bornylen-carbonsäure-(2) angesehenen Verbindung (S. 66) (erstes Ausgangsmaterial d-Campher) bei Gegenwart von Platinschwarz in Äther. — Nadeln (durch Destillation mit Wasserdampf). F: 72—74°. $[\alpha]_D^{20,5}$: +11,2° (Essigester; c = 5,5). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in organischen Lösungsmitteln. — Silbersalz. Sehr schwer löslich.

c) ***Linksdrehende Camphan-carbonsäure-(2) (F: 73°) von Rupe, Hirschmann*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$ (vgl. H 77; E I 42, Nr. 5e). *B.* Durch Umsetzung von Bornylchlorid mit Magnesium und Kohlendioxyd in Äther (Rupe, Hirschmann, *Helv.* **11**, 1188). — F: 73°. Kp_{13}: 156°. $[\alpha]_D^{20}$: —3,3° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Benzol: R., H. — Gibt dasselbe p-Toluidid wie die unter d) aufgeführte Säure (R., H., *Helv.* **11**, 1198).

Methylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Säure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (Rupe, Hirschmann, *Helv.* **11**, 1198). — Nach Geraniol riechendes Öl. Kp_{11}: 104—105°. D_4^{20}: 1,0020. $[\alpha]_D^{20}$: —14,61° (unverdünnt). Rotationsdispersion: R., H.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (Rupe, Hirschmann, *Helv.* **11**, 1190 Anm.). — $Kp_{12,5}$: 116—117°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol linksdrehendes 2-Oxymethyl-camphan (E II **6**, 94) (R., H., *Helv.* **11**, 1190).

Chlorid $C_{11}H_{17}OCl = C_{10}H_{17}\cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Thionylchlorid auf die Säure (Rupe, Hirschmann, *Helv.* **11**, 1191 Anm. 2). — Liefert beim Behandeln mit Zinkdimethyl in Benzol unter anfänglicher Kühlung 2-Acetyl-camphan (E II **7**, 116); in äther. Lösung erhält man außerdem beträchtliche Mengen eines hochmolekularen Produkts (hellgelbe Krystalle aus Alkohol) (R., H., *Helv.* **11**, 1191). Gibt mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff rechtsdrehendes 2-Benzoyl-camphan (E II **7**, 331) (R., H., *Helv.* **11**, 1195).

Amid $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak in Äther unter Kühlung (Rupe, Hirschmann, *Helv.* **11**, 1191). — F: 98°.

N.N'-Bis-[camphan-carboyl-(2)]-hydrazin $C_{22}H_{36}O_2N_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) und Hydrazinhydrat in Äther unter Kühlung (Rupe, Hirschmann, *Helv.* **11**, 1196). — Nadeln (aus Pyridin). F: 300°. Löslich in siedendem Chloroform und Pyridin, sehr schwer löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln.

d) ***Linksdrehende Camphan-carbonsäure-(2) (F: 83—84°) von Rupe, Hirschmann*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$. *B.* Neben bromhaltigen Produkten bei der Oxydation von 2-Acetyl-camphan (E II **7**, 116) mit Natriumhypobromit-Lösung im Dunkeln; man reinigt durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol (Rupe, Hirschmann, *Helv.* **11**, 1197). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84°. $[\alpha]_D^{20}$: —13,0° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Benzol: R., H. — Gibt dasselbe p-Toluidid wie die unter c) aufgeführte Säure.

Methylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt das Silbersalz der Säure mit Methyljodid und wenig Methanol im Rohr auf 100° (Rupe, Hirschmann, *Helv.* **11**, 1199). — Nach Geraniol riechendes Öl. Kp_{10}: 102°. D_4^{20}: 1,0017. $[\alpha]_D^{20}$: —28,0° (unverdünnt). Rotationsdispersion: R., H.

e) ***Derivate von Camphan-carbonsäuren-(2)*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$ ***unbekannter Herkunft und Substitutionsprodukte von Camphan-carbonsäuren-(2).***

Camphan-carbonsäure-(2)-anhydrid, Hydropinencarbonsäureanhydrid $C_{22}H_{34}O_3 = C_{10}H_{17}\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C_{10}H_{17}$ (vgl. H 77; E I 41, 42). *B.* Beim Erwärmen von nicht näher beschriebenem Camphan-carbonsäure-(2)-chlorid unbekannter Herkunft mit Triäthylamin auf dem Wasserbad (Wedekind, Weinand, *B.* **55**, 950). — Existiert in 2 Formen; die aus Benzol erhaltenen Krystalle vom Schmelzpunkt 184—185° gehen beim Umkrystallisieren aus Alkohol in eine Modifikation vom Schmelzpunkt 207—209° über; dieser Schmelzpunkt ändert sich nicht bei nochmaligem Umlösen aus Benzol. Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Alkalilaugen oder Sodalösung eine nicht näher beschriebene Camphan-carbonsäure-(2).

2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{17}O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von inakt. Camphen-carbonsäure-(1) (S. 65) in Äther + Petroläther (Houben, Pfankuch, *B.* **59**, 960). — Krystalle (aus Ligroin). F: 146° (Zers.).

```
H2C—C(CH3)—CCl·CO2H
 |   C(CH3)2   |
H2C—CH———————CH2
```

2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{11}H_{16}OCl_2 = C_{10}H_{16}Cl\cdot COCl$ (vgl. E I 42). *B.* Beim Erhitzen von Camphan-carbonsäure-(2) unbekannter Herkunft mit PCl_5 auf 138—140° (Houben, Pfankuch, *B.* **59**, 959, 961). — Flüchtig mit Wasserdampf. $[\alpha]_D^{20}$: +19,1° (Benzol; c = 12). — Liefert beim Behandeln mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser inakt. Camphencarbonsäure-(1).

2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-amid $C_{11}H_{18}ONCl = C_{10}H_{16}Cl\cdot CO\cdot NH_2$ (vgl. E I 42). Zur Konfiguration vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 958. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von konzentrierter wäßriger Salzsäure auf inakt. Camphen-carbonsäure-(1)-amid (S. 65) (H., PF., *B.* **59**, 961). Aus 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-chlorid (S. 51) und Ammoniak in Äther (H., PF., *B.* **59**, 962). — Löslich in Äther (H., PF., *B.* **59**, 961). — Liefert beim Kochen mit 1 Mol Kaliumacetat oder Silberacetat in Eisessig wieder Camphen-carbonsäure-(1)-amid (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **60**, 593). Geschwindigkeit der Abspaltung von Chlorwasserstoff in wäßr. Alkohol + Pyridin: H., PF., *B.* **59**, 962. — Hydrochlorid. Unlöslich in Äther (H., PF., *B.* **59**, 961). Spaltet in Gegenwart von Wasser sofort Chlorwasserstoff ab.

2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-nitril, 2-Chlor-2-cyan-camphan $C_{11}H_{16}NCl = C_{10}H_{16}Cl\cdot CN$.

a) 2-Chlor-2-cyan-camphan vom Schmelzpunkt 171°. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Camphen-carbonsäure-(1)-nitril (S. 65) in Äther (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2292). Aus 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-amid beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf 60° (H., PF.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 170—171°. — Liefert beim Kochen mit 1 Mol Silberacetat in Eisessig Camphen-carbonsäure-(1)-nitril (H., PF., *B.* **60**, 593).

b) 2-Chlor-2-cyan-camphan vom Schmelzpunkt 181—182°. *B.* Aus Camphenhydrat-carbonsäure-(1)-nitril (?) (Syst. Nr. 1054) durch Einw. einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Mischung aus konz. Salzsäure und Äther (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **60**, 596; *A.* **483** [1930], 279, 294). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 181—182°. Ist optisch inaktiv. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge entsteht inakt. Camphen-carbonsäure-(1) (H., PF., *B.* **60**, 596).

10. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3), Camphan-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel.

H_2C—$C(CH_3)$—CH_2
$C(CH_3)_2$
H_2C—CH——$CH\cdot CO_2H$

a) ***Rechtsdrehende Camphan-carbonsäure-(3), d-Camphan-carbonsäure-(3),*** Hydrobornylencarbonsäure $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$ (H 77; E I 42). *B.* Durch elektrolytische Reduktion von d-Bornylen-carbonsäure-(3) (S. 66) an Quecksilberkathoden in Kaliumcarbonat-Lösung (RUPE, BRIN, *Helv.* **7**, 548; R., *A.* **440**, 234). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 90° (R., BR.). $[\alpha]_D^{20}$: +56,0° (Alkohol; p = 8).

Äthylester $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und alkoh. Salzsäure oder Schwefelsäure (RUPE, *A.* **440**, 234). Beim Kochen des Chlorids mit Alkohol (R., BRIN, *Helv.* **7**, 550). — Kp_{11}: 113° (R., B.); Kp_{10}: 110° (R.). D_4^{20}: 0,9785 (R.). $[\alpha]_D^{20}$: +58,92° (unverdünnt), +59,0° (Benzol; p = 9) (R.). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: R. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Camphanyl-(3)-carbinol (E II **6**, 94) (R., B.).

Ester des 2-Methyl-butanols-(2) $C_{16}H_{28}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-Camphan-carbonsäure-(3)-chlorid und 2-Methyl-butanol-(2) in Pyridin auf dem Wasserbad (RUPE, VONAESCH, *A.* **442**, 87). — Flüssigkeit. Kp_9: 130—130,5°. D_4^{20}: 0,9503. $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +44,24°; $[\alpha]_D^{20}$: +56,34°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +67,09°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +88,40° (unverdünnt).

Ester des 3-Methyl-pentanols-(3) $C_{17}H_{30}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RUPE, VONAESCH, *A.* **442**, 86). — $Kp_{8,5}$: 144—145°. D_4^{20}: 0,9539. $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +31,41°; $[\alpha]_D^{20}$: +39,67°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +46,84°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +60,68° (unverdünnt).

Ester des 2-Methyl-buten-(3)-ols-(2) $C_{16}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, *A.* **442**, 87). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 130—131°. D_4^{20}: 0,9604. $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +44,00°; $[\alpha]_D^{20}$: +56,18°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +66,84°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +88,18° (unverdünnt).

Ester des 3-Methyl-penten-(1)-ols-(3) $C_{17}H_{28}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH:CH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, *A.* **442**, 86). — Flüssigkeit. $Kp_{8,5}$: 144—145°. D_4^{20}: 0,9629. $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +34,71°; $[\alpha]_D^{20}$: +44,03°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +52,13°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +68,10° (unverdünnt).

Ester des 2-Methyl-butin-(3)-ols-(2) $C_{16}H_{24}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C\vdots CH$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, *A.* **442**, 87). — Flüssigkeit. Kp_9: 130° bis 131°. D_4^{20}: 0,9788. $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +35,78°; $[\alpha]_D^{20}$: +45,44°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +53,82°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +70,43° (unverdünnt).

Ester des 3-Methyl-pentin-(1)-ols-(3) $C_{17}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot C\vdots CH$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, *A.* **442**, 86). — Flüssigkeit. $Kp_{8,5}$: 145—146°. D_4^{20}: 0,9755. $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +32,02°; $[\alpha]_D^{20}$: +40,61°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +48,22°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +63,04° (unverdünnt).

Phenylester $C_{17}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus d-Camphan-carbonsäure-(3)-chlorid und Phenol in siedendem Benzol (RUPE, BRIN, *Helv.* 7, 550). — Säulen (aus Alkohol). F: 41°. Kp_{13}: 179°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

Chlorid $C_{11}H_{17}OCl = C_{10}H_{17}\cdot COCl$ (E I 43). *B.* Aus Camphan-carbonsäure-(3) und Thionylchlorid (RUPE, BRIN, *Helv.* 7, 550). — Kp_{12}: 110°. — Liefert beim Behandeln mit Zinkdimethyl in Benzol die rechtsdrehende anomal dispergierende Form und geringere Mengen der rechtsdrehenden normal dispergierenden Form des 3-Acetyl-camphans (E II 7, 117) (R., *A.* **440**, 236). Bei der Einw. von Zinkdiäthyl in Benzol entsteht 3-Propionyl-camphan (R., *A.* **440**, 235).

b) ***Inakt. Camphan-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$.

2-Brom-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3), 2-Brom-camphancarbonsäure-(3), Bromhydrobornylencarbonsäure $C_{11}H_{17}O_2Br$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Aus dl-Bornylen-carbonsäure-(3) beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessig (BREDT, *J. pr.* [2] **104**, 23). — Krystalle (aus Pentan oder Ligroin). F: 137°. — Liefert beim Kochen Bornylen, dl-Bornylencarbonsäure-(3) und das Lacton der inaktiven 2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-carbonsäure-(7) (Syst. Nr. 2461). — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich.

$H_2C—C(CH_3)—CHBr$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——CH\cdot CO_2H$

11. ***4.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Camphan-carbonsäure-(4)*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$.

2-Chlor-camphan-carbonsäure-(4)-amid $C_{11}H_{18}ONCl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *A.* **489** [1931], 198. — *B.* Aus Camphen-carbonsäure-(4) beim Behandeln mit PCl_5 oder Thionylchlorid, Umsetzen mit Ammoniak und Versetzen der Lösung des Reaktionsprodukts mit starker wäßriger Salzsäure (H., PF., *B.* **59**, 2294, 2295). — Krystalle (aus Xylol). F: 129—130°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, löslich in Xylol, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, fast unlöslich in Petroläther. — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Palladium in Eisessig eine Verbindung vom F: 134° bis 135° (H., PF., *B.* **59**, 2295).

$H_2C—C(CH_3)—CHCl$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—C——CH_2$ / $CO\cdot NH_2$

12. ***2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(7)*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$.

3-Brom-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(7), Camphenhydrobromid-carbonsäure $C_{11}H_{17}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der H 77 als 3-Brom-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(6) formulierten Verbindung zu (BREDT, *J. pr.* [2] **131** [1931], 137). — *B.* Aus Camphen-carbonsäure-(7) (S. 67) beim Behandeln mit bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure (BREDT, *J. pr.* [2] **104**, 13). — Liefert bei der Destillation mit Wasserdampf sowie beim Erhitzen mit Chinolin im Rohr auf 100° Camphen-carbonsäure-(7).

$H_2C——CH—C(CH_3)_2$ / $HO_2C\cdot CH$ / $H_2C——CH—CBr\cdot CH_3$

7. Carbonsäuren $C_{12}H_{20}O_2$.

1. ***2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexylidenessigsäure(?)*** $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2\cdot C:CH\cdot CO_2H$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3$ (?) (vgl. H 78, Nr. 1). *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Behandeln des Äthylesters mit Natrium in siedendem Alkohol (BECHERER, *Helv.* 8, 193). — Kp_{12}: 172—174°.

Äthylester $C_{14}H_{24}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_8(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?) (vgl. H 78). *B.* Beim Kochen von Carvomentholessigsäureäthylester mit Phosphorsäure (BECHERER, *Helv.* 8, 193). — Kp_{12}: 140° bis 142°. — Wird beim Behandeln mit Natrium in siedendem Alkohol größtenteils verseift.

2. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(3), p-Menthen-(3)-essigsäure-(3)*** $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3\cdot HC\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH(CH_3)_2$ (H 78, Nr. 2). Kp_{11}: 161—164° (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* **465**, 69). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck teilweise in festes und flüssiges Lacton der p-Menthanol-(4)-essigsäure-(3) (Syst. Nr. 2460) über.

Äthylester $C_{14}H_{24}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_7(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 78). Kp_{10}: 135—137° (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* **465**, 69). D_4^{17}: 0,9518. n_D^{17}: 1,4642. $[\alpha]_D^{17}$: +32,79° (unverdünnt).

1) Die H 77 unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist die optisch aktive Form (BREDT, *J. pr.* [2] **104**, 24).

3. ***1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-hexan-carbonsäure-(1), α-[Δ^2-Cyclopentenyl]-önanthsäure, n-Amyl-Δ^2-cyclopentenyl-essigsäure*** $C_{12}H_{20}O_2$ = $\begin{matrix}HC:CH\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Amyl-Δ^2-cyclopentenyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der erhaltenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 2942). — Kp_5: 142—145°. D_4^{20}: 0,9629. n_D^{20}: 1,4659. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* **49**, 2941.

4. ***1.1.2.5-Tetramethyl-2-[β-carboxy-vinyl]-cyclopentan, β-[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-acrylsäure*** $C_{12}H_{20}O_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\\H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Oxy-β-[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäure beim Erhitzen auf 260—290°, besser beim Kochen mit Acetanhydrid (RUPE, LÄUGER, *Helv.* **8**, 289). Beim Erwärmen von β-Acetoxy-β-[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäure-äthylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (R., L.). — Nadeln von angenehmem Geruch (aus verd. Alkohol). F: 101°. Kp_{10}: 171°. $[\alpha]_D^{20}$: +66,8° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Benzol: R., L. Etwas flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Ligroin, Eisessig und Benzol, schwer in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalösung Campholsäure. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel β-[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäure. Addiert weder Brom noch Bromwasserstoff. — Natriumsalz. Blättchen. Leicht löslich in überschüssiger Sodalösung.

Methylester $C_{13}H_{22}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure durch Veresterung mit Methanol und Salzsäure oder mit Dimethylsulfat (RUPE, LÄUGER, *Helv.* **8**, 291). — Öl von schwachem, wenig angenehmem Geruch. Kp_{12}: 131—132°.

Äthylester $C_{14}H_{24}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Brom-β-[1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentyl]-propionsäureäthylester durch Destillation im Vakuum (RUPE, LÄUGER, *Helv.* **8**, 291). Bei der Einw. von Alkohol auf β-[1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentyl]-acrylsäurechlorid (R., L.). — Öl von schwachem, anhaftendem Geruch. Kp_{12}: 149°. D_4^{20}: 0,9307. $[\alpha]_D^{20}$: +57,51° (unverdünnt), +57,1° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: R., L.

Chlorid $C_{12}H_{19}OCl = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CH:CH\cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf die Säure (RUPE, LÄUGER, *Helv.* **8**, 291). — Öl. Kp_{13}: 139°. Raucht schwach an der Luft.

5. ***Dekahydro-α-naphthylessigsäure, Dekalin-essigsäure-(1)*** $C_{12}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Dekalin-Gerüst mit $CH_2\cdot CO_2H$ an C-1; H_2C, CH_2, $\overset{H}{C}$, CH, CH_2, H_2C, CH_2, $\underset{H}{C}$, CH_2, CH_2)

x-Dibrom-dekalin-essigsäure-(1), Dibromid der Δ^x-Oktalin-essigsäure-(1) $C_{12}H_{18}O_2Br_2 = C_{10}H_{15}Br_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Aus Δ^x-Oktalin-essigsäure-(1) (S. 68) und Brom in Chloroform bei —80° (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* **59**, 2842). — Krystalle (aus Chloroform). F: 172° bis 173° (Zers.).

Methylester $C_{13}H_{20}O_2Br_2 = C_{10}H_{15}Br_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus x-Dibrom-dekalin-essigsäure-(1) und Diazomethan (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* **59**, 2842). — Krystalle (aus Methanol). F: 53°.

6. ***Carbonsäure*** $C_{12}H_{20}O_2 = C_{11}H_{19}\cdot CO_2H$ ***aus Cedren.*** Zur Konstitution vgl. die bei Cedren (E II 5, 350) und Norcedrendicarbonsäure (Syst. Nr. 967) zitierte Literatur. — *B.* Durch Hydrierung der Carbonsäure $C_{12}H_{18}O_2$ aus Cedren (S. 68) bei Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig, neben anderen Produkten (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* **471**, 51, 66). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 61—62°. $Kp_{0,5}$: 121°.

Äthylamid $C_{14}H_{25}ON = C_{11}H_{19}\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung der Säure mit Thionylchlorid in Petroläther und mit Äthylamin in Benzol (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* **471**, 66). — Krystallisiert langsam. Siedet im Hochvakuum bei 122—124°.

Nitril $C_{12}H_{19}N = C_{11}H_{19}\cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen des Äthylamids mit PCl_5 auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* **471**, 66). — Öl. Siedet im Hochvakuum bei 78—80°.

8. Carbonsäuren $C_{13}H_{22}O_2$.

1. ***1-Cyclohexyl-hexen-(5)-carbonsäure-(3), Allyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure, Allyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-essigsäure, α-Allyl-γ-cyclohexyl-buttersäure*** $C_{13}H_{22}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Allyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure auf ca. 120° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2938). —

Kp_2: 125—128°. D_4^{25}: 0,9714. n_D^{25}: 1,4672. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2936.

2. ***4-Methyl-1-cyclohexyliden-pentan-carbonsäure-(1), Isoamyl-cyclohexyliden-essigsäure*** $C_{13}H_{22}O_2 = H_2C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C{:}C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

Isoamyl-cyclohexyliden-acetonitril, α-Cyclohexyliden-isoheptonitril $C_{13}H_{21}N = C_6H_{10}{:}C(CN)\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Cyclohexyliden-cyanessigsäureäthylester durch Einw. von Isoamyljodid und Natriumäthylat-Lösung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natriumäthylat-Lösung bei 35° (BIRCH, KON, *Soc.* 123, 2446; vgl. B., K., NORRIS, *Soc.* 123, 1374). — Kp_{23}: 157°. $D_4^{20,1}$: 0,9037. $n_D^{20,1}$: 1,4818.

3. ***α-[2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden]-propionsäure(?), α-Menthyliden-propionsäure(?)*** $C_{13}H_{22}O_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2\cdot C{:}C(CH_3)\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$ (?). *B.* Neben wenig β-[p-Menthyl-(2)]-propylalkohol bei der Behandlung des Äthylesters mit Natrium in siedendem Alkohol (BECHERER, *Helv.* 8, 195). — Zähflüssiges Öl von unangenehmem Geruch. Kp_{12}: 173—175°.

Äthylester $C_{15}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_8(CH_3){:}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von p-Menthanol-(2)-[α-propionsäure]-äthylester mit sirupöser Phosphorsäure (BECHERER, *Helv.* 8, 194). — Dünnflüssiges Öl von angenehmem Geruch. Kp_{12}: 141—142°. — Wird beim Behandeln mit Natrium in siedendem Alkohol größtenteils verseift und nur in geringem Umfang zu β-[p-Menthyl-(2)]-propylalkohol reduziert.

4. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-heptan-carbonsäure-(1), α-[Δ²-Cyclopentenyl]-caprylsäure, n-Hexyl-Δ²-cyclopentenyl-essigsäure*** $C_{13}H_{22}O_2 = \begin{matrix}HC:CH \\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}{>}CH\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Hexyl-Δ²-cyclopentenyl-malonsäurediäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2942). — Kp_5: 150—155°. D_4^{20}: 0,9573. n_D^{20}: 1,4671. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 49, 2941.

5. ***Dicyclohexyl-carbonsäure-(2), Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(2), 2-Cyclohexyl-hexahydrobenzoesäure*** $C_{13}H_{22}O_2 = H_2C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot HC{<}^{CH(CO_2H)\cdot CH_2}_{CH_2 \text{———} CH_2}{>}CH_2$.

a) ***Niedrigerschmelzende Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(2)*** $C_{13}H_{22}O_2 = C_6H_{11}\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Hydrierung von 1'.2'.3'.4'.5'.6'-Hexahydro-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 949) bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 23, 113; *C.* 1925 I, 2557). — Krystalle (aus Alkohol). F: 69°. — Ammoniumsalz $NH_4C_{13}H_{21}O_2$. Löslich. — Calciumsalz $Ca(C_{13}H_{21}O_2)_2$. Löslich.

b) ***Höherschmelzende Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(2)*** $C_{13}H_{22}O_2 = C_6H_{11}\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Hydrierung von Diphenyl-carbonsäure-(2) bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 23, 116; *C.* 1925 I, 2557). — Nadeln (aus Petroläther oder Alkohol). F: 89—90°. Kp_{46}: 215°. — Ammoniumsalz $NH_4C_{13}H_{21}O_2$. Unlöslich. — Calciumsalz $Ca(C_{13}H_{21}O_2)_2$. Unlöslich.

Chlorid $C_{13}H_{21}OCl = C_6H_{11}\cdot C_6H_{10}\cdot COCl$. Flüssig. Kp_{22}: 160—161° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ* 23, 116; *C.* 1925 I, 2557).

Amid $C_{13}H_{23}ON = C_6H_{11}\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Petroläther oder Methanol). F: 147—148° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 23, 117; *C.* 1925 I, 2557).

6. ***Dicyclohexyl-carbonsäure-(4), Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(4), 4-Cyclohexyl-hexahydrobenzoesäure*** $C_{13}H_{22}O_2 = H_2C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot HC{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CO_2H$.

a) ***Niedrigerschmelzende Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(4)*** $C_{13}H_{22}O_2 = C_6H_{11}\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Neben der höherschmelzenden Form durch Hydrierung von Diphenyl-carbonsäure-(4) bei Gegenwart von Platin in Eisessig (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* 21, 277; *C.* 1924 I, 769). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 76—78°. Die Lösungen der Salze in Wasser schäumen stark. — Liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid und Ammoniak das Amid der höherschmelzenden Form (S. 56) und geringe Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 164°. — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich. — Kaliumsalz. Ziemlich leicht löslich. — Silbersalz. Unlöslich.

b) ***Höherschmelzende Dodekahydrodiphenyl - carbonsäure - (4)*** $C_{13}H_{22}O_2$ = $C_6H_{11} \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$. *B.* s. bei der niedrigerschmelzenden Säure. — Nadeln (aus Eisessig). F: 105° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **21**, 277; *C.* **1924** I, 769). — Die Lösungen der Salze in Wasser schäumen stark. — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich. — Kaliumsalz. Ziemlich leicht löslich. — Silbersalz. Unlöslich.

Amid $C_{13}H_{23}ON = C_6H_{11} \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus der höherschmelzenden und aus der niedrigerschmelzenden Säure durch Behandlung mit Thionylchlorid und mit Ammoniak (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **21**, 278; *C.* **1924** I, 769). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197°.

9. Carbonsäuren $C_{14}H_{24}O_2$.

1. ***1-Cyclohexyl-hepten-(6)-carbonsäure-(4), Allyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-essigsäure, α-Allyl-δ-cyclohexyl-n-valeriansäure*** $C_{14}H_{24}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Verseifung von Allyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäurediäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2938). — Kp_2: 147—150°. D_4^{25}: 0,9552. n_D^{25}: 1,4708. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2936.

2. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-octan-carbonsäure-(1), α-[Δ²-Cyclopentenyl]-pelargonsäure, n-Heptyl-[Δ²-cyclopentenyl]-essigsäure*** $C_{14}H_{24}O_2$ = $\begin{matrix}HC:CH \\ H_2C \cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 2942). — Kp_4: 162—165°. D_4^{20}: 0,9499. n_D^{20}: 1,4683. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* **49**, 2941.

3. ***Dicyclohexylessigsäure, Dodekahydrodiphenylessigsäure, Perhydrodiphenylessigsäure*** $C_{14}H_{24}O_2 = (C_6H_{11})_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus Dicyclohexylacetaldehyd beim Aufbewahren an der Luft, besser beim Leiten von Sauerstoff durch eine alkoh. Lösung, ferner beim Erhitzen mit Silberoxyd in 80%igem Alkohol im Rohr auf 100° (VENUS-DANILOWA, *B.* **61**, 1960; Ж. **61**, 62). Beim Kochen von Dicyclohexylbromacetaldehyd (E II 7, 119) mit Silberoxyd in Wasser (DANILOW, V.-D., *B.* **62**, 2657; Ж. **61**, 1666, 1672). Durch Hydrierung von Diphenylessigsäure in Gegenwart von Platin (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 1422). Bei der Reduktion von Dicyclohexylglykolsäure mit Jodwasserstoff in Eisessig (D., V.-D., *B.* **62**, 2661; Ж. **61**, 1671). — Tafeln, F: 137° (W., W.-L.); Würfel (aus Äther), Krystalle (aus Alkohol oder aus Äther + Petroläther), F: 134—135° (V.-D., *B.* **61**, 1960; D., V.-D.), Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Petroläther (W., W.-L.). — Kupfersalz. Hellblaue Nadeln (W., W.-L.). — Silbersalz. Nadeln. Unlöslich in Äther (W., W.-L.). — Calciumsalz $Ca(C_{14}H_{23}O_2)_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (V.-D.). — Eisen(III)-salz. Gelbe Nadeln (W., W.-L.). — Weitere Salze: W., W.-L.

Amid $C_{14}H_{25}ON = (C_6H_{11})_2CH \cdot CO \cdot NH_2$. Plättchen (aus Benzol). F: 188—189° (VENUS-DANILOWA, *B.* **61**, 1961; Ж. **61**, 64).

4. ***Dicyclohexylmethan-carbonsäure-(2), Perhydro-o-benzyl-benzoesäure*** $C_{14}H_{24}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot CH_2 \cdot HC<\begin{matrix}CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}>CH_2$. Wahrscheinlich Gemisch von Stereoisomeren. — *B.* Durch Hydrierung von 2-Benzyl-benzoesäure in Gegenwart von mit Sauerstoff behandeltem Platin (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 1423). — Sirup. Sehr leicht löslich in Äther und Eisessig, leicht in Sodalösung. — Gegen Permanganat in Sodalösung beständig. — Salze: W., W.-L.

10. Carbonsäuren $C_{15}H_{26}O_2$.

1. ***1-Cyclohexyl-octen-(7)-carbonsäure-(5), Allyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-essigsäure, α-Allyl-ε-cyclohexyl-n-capronsäure*** $C_{15}H_{26}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Allyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-malonsäure auf ca. 170° (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2938, 2939). — Kp_6: 174—176°. D_4^{25}: 0,9531. n_D^{25}: 1,4687. — Wirkung auf Bac. leprae: A., Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2936.

2. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-nonan-carbonsäure-(1), α-[Δ²-Cyclopentenyl]-caprinsäure, n-Octyl-Δ²-cyclopentenyl-essigsäure*** $C_{15}H_{26}O_2$ = $\begin{matrix}HC:CH \\ H_2C \cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Octyl-[Δ²-cyclopentenyl]-malonsäurediäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 2942). — Kp_4: 170—173°. D_4^{20}: 0,9452. n_D^{20}: 1,4687. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* **49**, 2941.

3. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-nonan-carbonsäure-(3), α-n-Hexyl-γ-[Δ²-cyclopentenyl]-buttersäure, n-Hexyl-[β-(Δ²-cyclopentenyl)-äthyl]-essigsäure*** $C_{15}H_{26}O_2 = \frac{HC:CH}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — $Kp_{2,3}$: 160—163°. D_4^{20}: 0,9426. n_D^{20}: 1,4697. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* **50**, 1790.

11. Carbonsäuren $C_{16}H_{28}O_2$.

1. ***10-[Δ²-Cyclopentenyl]-decan-carbonsäure-(1), Hydnocarpussäure*** $C_{16}H_{28}O_2 = \frac{HC:CH}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$ (H 79; E I 44). *V.* Die Fettsäuren des Chaulmoograöls (aus Taractogenos Kurzii) bestehen zu ca. 60% aus Hydnocarpussäure (BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* **57** [1929], 147). Isolierung aus Chaulmoograöl durch fraktionierte Destillation der freien Säuren unter 1,5—3 mm Druck: DEAN, WRENSHALL, *Am. Soc.* **42**, 2634, 2638; vgl. SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2735; SACKS, A., *Am. Soc.* **48**, 2396; aus dem Öl von Hydnocarpus Wightiana durch fraktionierte Destillation der Äthylester unter ca. 23 mm Druck: PERKINS, CRUZ, REYES, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 941; *C.* **1927** II, 2069. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck Dihydro-hydnocarpussäure (SHR., A.). — Das Natriumsalz tötet noch in einer Konzentration 1:100000 Leprabacillen und Tuberkelbacillen in vitro ab (WALKER, SWEENEY, *J. infect. Diseases* **26**, 259; *C.* **1921** I, 158; vgl. a. SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **23**, 541; *C.* **1924** I, 2527).

Hydnocarpussäuremethylester $C_{17}H_{30}O_2 = C_5H_7\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 79). Kp_{10}: 182° bis 183° (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2737).

Hydnocarpussäureäthylester $C_{18}H_{32}O_2 = C_5H_7\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 79). Kp_{23}: 217° (SACKS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2398); Kp_2: 143—144° (STANLEY, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 1516). D_4^{25}: 0,9087 (ST., A.). n_D^{25}: 1,4582 (ST., A.), 1,4577 (SACKS, A.). $[\alpha]_D$: +70,5° (Chloroform; c = 2) (ST., A.). — Liefert beim Kochen mit Natrium und Alkohol in Toluol Hydnocarpylalkohol (E II 6, 99) und höhersiedende Produkte (SACKS, A.; ST., A.). — Einfluß auf den Calcium-, Stickstoff-, Phosphor- und Fettstoffwechsel bei Hunden, Kaninchen und Mäusen: READ, *J. biol. Chem.* **62**, 515, 541. Toxische Wirkung: R., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **24**, 230; *C.* **1925** I, 717.

2. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-decan-carbonsäure-(1), n-Nonyl-[Δ²-cyclopentenyl]-essigsäure*** $C_{16}H_{28}O_2 = \frac{HC:CH}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Nonyl-Δ²-cyclopentenyl-malonsäurediäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 2942). — Kp_3: 173—176°. D_4^{20}: 0,9436. n_D^{20}: 1,4690. — Wirkung auf Bac. leprae: STANLEY, JAY, AD., *Am. Soc.* **51**, 1264.

3. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-decan-carbonsäure-(3), n-Heptyl-[β-(Δ²-cyclopentenyl)-äthyl]-essigsäure*** $C_{16}H_{28}O_2 = \frac{HC:CH}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — $Kp_{2,2}$: 166—168°. D_4^{20}: 0,9358. n_D^{20}: 1,4698. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* **50**, 1790.

4. ***1.3-Dicyclohexyl-propan-carbonsäure-(1), α.γ-Dicyclohexyl-buttersäure, Cyclohexyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-essigsäure, Cyclohexyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure*** $C_{16}H_{28}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 2298). — Kp_4: 182—186°. D_4^{20}: 0,9915. n_D^{20}: 1,4852. — Wirkung auf Bac. leprae: D., A.

12. Carbonsäuren $C_{17}H_{30}O_2$.

1. ***11-[Δ²-Cyclopentenyl]-undecan-carbonsäure-(1), λ-[Δ²-Cyclopentenyl]-laurinsäure, Homohydnocarpussäure*** $C_{17}H_{30}O_2 = \frac{HC:CH}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 11-Brom-1-[Δ²-cyclopentenyl]-undecan mit Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol und Verseifen des entstandenen Nitrils mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SACKS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2398). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 56—57°. $[\alpha]_D$: +56,7° (Chloroform; c = 3,3).

2. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-undecan-carbonsäure-(1), α-[Δ²-Cyclopentenyl]-laurinsäure, n-Decyl-Δ²-cyclopentenyl-essigsäure*** $C_{17}H_{30}O_2$ = $\frac{HC:CH}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Decyl-Δ²-cyclopentenyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — $Kp_{1,5}$: 183—186°. D_4^{20}: 0,9319. n_D^{20}: 1,4692. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1791.

3. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-undecan-carbonsäure-(3), n-Octyl-[β-(Δ²-cyclopentenyl)-äthyl]-essigsäure*** $C_{17}H_{30}O_2$ = $\frac{HC:CH}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793, 1794). — $Kp_{1,8}$: 174—176°. D_4^{20}: 0,9315. n_D^{20}: 1,4700. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* 50, 1790.

4. ***1.4-Dicyclohexyl-butan-carbonsäure-(2), Hexahydrobenzyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-essigsäure, Cyclohexylmethyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure*** $C_{17}H_{30}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 2298). — F: 50—51°. Kp_5: 207—208°. — Wirkung auf Bac. leprae: D., A.; STANLEY, JAY, A., *Am. Soc.* 51, 1263.

13. Carbonsäuren $C_{18}H_{32}O_2$.

1. ***12-[Δ¹-Cyclopentenyl]-dodecan-carbonsäure-(1), Isochaulmoograsäure*** $C_{18}H_{32}O_2$ = $\frac{H_2C-CH}{H_2C-CH_2}>C\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Bromdihydrochaulmoograsäure (S. 29), oder besser von deren Äthylester mit alkoh. Kalilauge SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2737). — F: 57—58° (WAGNER-JAUREGG, VOIGT, *B.* 71 [1938], 1978). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in verd. Kalilauge bei 18—20° 4-Oxo-hexadecan-dicarbonsäure-(1.16) (SH., A.).

2. ***12-[Δ²-Cyclopentenyl]-dodecan-carbonsäure-(1), Hydnocarpylessigsäure*** $C_{18}H_{32}O_2$ = $\frac{HC:CH}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-Chaulmoograsäure, Chaulmoograsäure*** $C_{18}H_{32}O_2$ = $\frac{HC:CH}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$ (H 80; E I 45). *V.* Die Fettsäuren des Chaulmoograöls bestehen zu ca. 40% aus Chaulmoograsäure (BÖMER, ENGEL, *Z. Unters. Lebensm.* 57 [1929], 147). Chaulmoograsäure bildet den Hauptbestandteil der Fettsäuren des Gorli-Öls aus den Samen von Oncoba echinata Oliver (GOULDING, AKERS, *Pr. chem. Soc.* 29 [1913], 197; vgl. ANONYMUS, *C.* 1924 II, 125). Findet sich ferner im Öl aus den Samen von Hydnocarpus Alcalae (BILL, *C.* 1923 I, 105; PERKINS, CRUZ, *Philippine J. Sci.* 23, 543; *C.* 1924 I, 2550). — *B.* Aus rechtsdrehendem Hydnocarpylmalonsäurediäthylester durch Verseifen und Erhitzen der entstandenen Säure (STANLEY, ADAMS, *Am. Soc.* 51, 1518). Neben überwiegenden Mengen Isochaulmoograsäure beim Kochen von Bromdihydrochaulmoograsäure (S. 29) mit alkoh. Kalilauge (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2737).

Isolierung aus den Fettsäuren des Chaulmoograöls durch fraktionierte Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln: HERRERA-BATTEKE, WEST, *Philippine J. Sci.* 31, 162; *C.* 1927 I, 884; durch fraktionierte Destillation unter 1,5—3 mm Druck: DEAN, WRENSHALL, *Am. Soc.* 42, 2634, 2638; durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum: NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* 11, 627; aus den Fettsäuren des Gorli-Öls durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck: ANDRÉ, JOUATTE, *Bl.* [4] 43, 354. — Tafeln (aus Essigester). F: 68° bis 68,5° (SHR., AD., *Am. Soc.* 47, 2736). $[\alpha]_D^{25}$: +62,2° (Chloroform) (HINEGARDNER, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1505).

Chaulmoograsäure racemisiert sich weder bei der Destillation noch bei 2-tägigem Erhitzen auf 250° noch beim Erhitzen mit Alkali (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2729). Gibt bei der Ozonisierung in Eisessig und Zersetzung des Ozonids mit Zinkstaub und Essigsäure in Äther *v.o*-Diformyl-palmitinsäure (E II 3, 470) (SHR., AD., *Am. Soc.* 47, 2738). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol unter 2—3 Atm. Druck Dihydrochaulmoograsäure (SHR., AD., *Am. Soc.* 47, 2726). Gibt beim Behandeln mit Quecksilber(II)-acetat in Alkohol + Eisessig das Anhydrid der 12-[2-Hydroxymercuri-3-äthoxy-cyclopentyl]-dodecan-carbonsäure-(1) (Syst. Nr. 2354) (DEAN, WRENSHALL, FUJIMOTO, *Am. Soc.* 47, 405). — **Kaliumsalz.** Stabilität von Emulsionen: HARKINS, *C.* 1928 II, 229.

Chaulmoograsäure - methylester $C_{19}H_{34}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 80). Kp_{10}: 198° bis 199° (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2736). — Beim Ozonisieren und Zersetzen des Ozonids mit Zinkstaub und Eisessig in Äther erhält man ν.ο-Diformyl-palmitinsäure-methylester (E II 3, 470) (SHR., A., *Am. Soc.* 47, 2738).

Chaulmoograsäure-äthylester $C_{20}H_{36}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 80; E I 45). *B.* Beim Kochen von Chaulmoograöl mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (PERKINS, *Philippine J. Sci.* 24, 627; *C.* 1924 II, 2063). — D_{30}^{30}: 0,901; n_D^{30}: 1,4559; α_D^{30}: +40,5° (unverdünnt; l = 1 dm) (P.). — Wird durch Natrium und Alkohol zu Chaulmoogrylalkohol (E II 6, 100) reduziert (VAN DYKE, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2393). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 100—165° Chaulmoograsäurehydrazid und mit steigender Temperatur zunehmende Mengen 4-Amino-3.5-di-homohydnocarpyl-1.2.4-triazol (?) (Syst. Nr. 3809) (NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* 11, 636). Reagiert beim Behandeln mit Quecksilber(II)-acetat in Alkohol + Eisessig analog Chaulmoograsäure (DEAN, WRENSHALL, FUJIMOTO, *Am. Soc.* 47, 406). — Therapeutische Wirksamkeit jod- und kreosothaltiger Chaulmoograsäureäthylester-Präparate: WADE, *Philippine J. Sci.* 26, 21; *C.* 1925 I, 2022.

Chaulmoograsäure-propylester $C_{21}H_{38}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Chaulmoograöl mit Propylalkohol und konz. Schwefelsäure (PERKINS, *Philippine J. Sci.* 24, 631; *C.* 1924 II, 2063). — D_{30}^{30}: 0,901. n_D^{30}: 1,4574. α_D^{30}: +33,1° (unverdünnt; l = 1 dm).

Chaulmoograsäure - isopropylester $C_{21}H_{38}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Propylester (PERKINS, *Philippine J. Sci.* 24, 631; *C.* 1924 II, 2063). — D_{30}^{30}: 0,894. n_D^{30}: 1,4535. α_D^{30}: +37,8° (unverdünnt; l = 1 dm).

Chaulmoograsäure - butylester $C_{22}H_{40}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Propylester (PERKINS, *Philippine J. Sci.* 24, 634; *C.* 1924 II, 2063). — D_{30}^{30}: 0,901. n_D^{30}: 1,4573. α_D^{30}: +33,6° (unverdünnt; l = 1 dm).

Chaulmoograsäure - isoamylester $C_{23}H_{42}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Propylester (PERKINS, *Philippine J. Sci.* 24, 634; *C.* 1924 II, 2063). — D_{30}^{30}: 0,894. n_D^{30}: 1,4569. α_D^{30}: +32,9° (unverdünnt; l = 1 dm).

Chaulmoograsäure - octyl - (2) - ester $C_{26}H_{48}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Chaulmoograsäure mit Octanol-(2) und Chlorwasserstoff in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (HERRERA-BATTEKE, WEST, *Philippine J. Sci.* 31, 163; *C.* 1927 I, 884). — Öl von charakteristischem Geruch. Siedet im Hochvakuum bei 214,6° (korr.).

Chaulmoograsäure - allylester $C_{21}H_{36}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HERRERA-BATTEKE, WEST, *Philippine J. Sci.* 31, 164; *C.* 1927 I, 884). — Kp_5: 222,3° (korr.). — Wachstumshemmende Wirkung auf Bac. tuberculosis: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* 25, 130; *C.* 1925 I, 2699.

Chaulmoograsäure-phenylester $C_{24}H_{36}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chaulmoograsäure und Phenol bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid bei 120—135° (HERRERA-BATTEKE, WEST, *Philippine J. Sci.* 31, 165; *C.* 1927 I, 884). — Krystalle (aus Alkohol). F: 40°. Siedet im Hochvakuum bei ca. 233°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Chaulmoograsäure - [2.4 - dichlor - phenylester] $C_{24}H_{34}O_2Cl_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus Chaulmoograsäurechlorid und 2.4-Dichlor-phenol in Gegenwart von Zinkchlorid bei 110° (DE SANTOS, WEST, *Philippine J. Sci.* 38, 294; *C.* 1929 II, 986). — Krystalle (aus Methanol). F: 53,1—55,1°. Kp_4: ca. 203°.

Chaulmoograsäure-[2.4-dibrom-phenylester] $C_{24}H_{34}O_2Br_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Aus Chaulmoograsäurechlorid und 2.4-Dibrom-phenol bei 130° (DE SANTOS, WEST, *Philippine J. Sci.* 38, 295; *C.* 1929 II, 986). — Krystalle (aus Methanol). F: 57,2—60,2°.

Chaulmoograsäure-o-tolylester $C_{25}H_{38}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylester (HERRERA-BATTEKE, WEST, *Philippine J. Sci.* 31, 165, 166; *C.* 1927 I, 884). — Siedet im Hochvakuum bei 218,8° (korr.).

Chaulmoograsäure-m-tolylester $C_{25}H_{38}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Siedet im Hochvakuum bei 207,4° (korr.) (HERRERA-BATTEKE, *Philippine J. Sci.* 31, 167; *C.* 1927 I, 884).

Chaulmoograsäure-p-tolylester $C_{25}H_{38}O_2 = C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Wurde nicht rein erhalten. Siedet im Hochvakuum bei etwa 207° (HERRERA-BATTEKE, WEST, *Philippine J. Sci.* 31, 166; *C.* 1927 I, 884).

Resorcin-dichaulmoograt $C_{42}H_{66}O_4 = (C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Aus Chaulmoograsäurechlorid und dem Monokaliumsalz des Resorcins in Äther (HINEGARDNER, JOHNSON, *Am. Soc.* 51, 1507). — Blättchen (aus Petroläther). F: 51°. $[\alpha]_D^{25}$: +45,9° (Chloroform; c = 2,3). Sehr leicht löslich in heißem Petroläther, Äther und Aceton, schwer in Alkohol.

Hydrochinon-dichaulmoograt $C_{42}H_{66}O_4 = (C_5H_7 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Aus Chaulmoograsäurechlorid und Hydrochinon bei 120° (DE SANTOS, WEST, *Philippine J. Sci.* 38, 296; *C.* 1929 II, 986). — Krystalle (aus Methanol). F: 54,1—57,2°.

Glycerin-trichaulmoogroat, Trichaulmoogrin $C_{57}H_{98}O_6 = (C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_2CH\cdot O\cdot CO\cdot[CH_2]_{12}\cdot C_5H_7$. *B.* Durch Erhitzen von Chaulmoograsäure mit Glycerin auf 100° unter 20—25 mm Druck im Kohlendioxydstrom (ANDRÉ, JOUATTE, *Bl.* [4] **43**, 351, 355). — Krystalle (aus Aceton). F: 45°. D_0^{46}: 0,9437. n_D^{46}: 1,4764. $[\alpha]_D$: +54,8°.

Chaulmoogroyl-milchsäuremethylester $C_{22}H_{38}O_4 = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Chaulmoograsäurechlorid und Milchsäuremethylester bei 120—140° (SANTIAGO, WEST, *Philippine J. Sci.* **35**, 406; *C.* **1928** II, 1324). — Krystalle (aus Methanol). F: 51—54°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren in der Wärme.

Chaulmoogroyl-milchsäureäthylester $C_{23}H_{40}O_4 = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chaulmoograsäurechlorid und Milchsäureäthylester bei 140—160° (SANTIAGO, WEST, *Philippine J. Sci.* **35**, 407; *C.* **1928** II, 1324). — Krystalle (aus Methanol). F: 54—57°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren in der Wärme.

Chaulmoograsäurechlorid, Chaulmoogroylchlorid $C_{18}H_{31}OCl = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot Cl$. *B.* Durch Behandlung von Chaulmoograsäure mit Phosphortrichlorid bei Zimmertemperatur (HINEGARDNER, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1506) oder in der Wärme (HERRERA-BATTEKE, *Philippine J. Sci.* **32**, 36; *C.* **1927** I, 2726) oder mit Thionylchlorid bei 55° (NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* **11**, 633). — Zersetzt sich bei der Destillation unter 14 mm Druck; bei 2 mm Druck erfolgt starkes Schäumen (N., ST.). Gibt mit überschüssigem Hydrazinhydrat je nach den Bedingungen N.N'-Dichaulmoogroyl-hydrazin oder Chaulmoograsäurehydrazid (N., ST.).

Chaulmoograsäureamid $C_{18}H_{33}ON = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot NH_2$ (H 80). Löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther (HERRERA-BATTEKE, *Philippine J. Sci.* **32**, 36; *C.* **1927** I, 2726). — Gibt bei der Einw. von Natriumhypochlorit in wäßr. Methanol in der Kälte oder bei 75° geringe Mengen einer bei 81,5° schmelzenden Verbindung (Krystalle aus Aceton) (NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* **11**, 655).

Chaulmoograsäure-butylamid $C_{22}H_{41}ON = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Chaulmoograsäureamid mit Butylamin auf ca. 170° (SANTIAGO, WEST, *Philippine J. Sci.* **33**, 267; *C.* **1927** II, 2294). — Krystalle (aus Alkohol). F: 100—102,5°.

Chaulmoograsäure-isobutylamid $C_{22}H_{41}ON = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SANTIAGO, WEST, *Philippine J. Sci.* **33**, 267; *C.* **1927** II, 2294). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 94,5—99°.

Chaulmoograsäurehydrazid $C_{18}H_{34}ON_2 = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Bei tropfenweisem Zusatz einer Lösung von Chaulmoograsäurechlorid in absol. Äther zu einer alkoh. Lösung von 3 Mol Hydrazinhydrat bei —2°, neben N.N'-Dichaulmoogroyl-hydrazin (NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* **11**, 634). Neben geringeren Mengen 4-Amino-3.5-dihomohydnocarpyl-1.2.4-triazol(?) bei 30-stdg Erhitzen von Chaulmoograsäure-äthylester mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 120—140° (N., ST., *Helv.* **11**, 637, 639). — Krystalle (aus Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Wird aus alkoh. Lösung durch Wasser gallertartig gefällt. $[\alpha]_D^{22}$: +28,3° (Chloroform; c = 2,4). — Geht bei 5-stdg. Erhitzen auf 160° in 4-Amino-3.5-dihomohydnocarpyl-1.2.4-triazol (?) über. Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung in der Wärme. — Hydrochlorid $C_{18}H_{34}ON_2+HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). Sintert bei 115—120°, zersetzt sich bei 130°. Löslich in verd. Alkohol sowie in heißem Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Wasser.

Chaulmoograsäure-benzylidenhydrazid $C_{25}H_{38}ON_2 = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chaulmoograsäurehydrazid und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* **11**, 641). — Krystalle (aus Alkohol). F: 89,5—91°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Chaulmoograsäure-salicylidenhydrazid $C_{25}H_{38}O_2N_2 = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* **11**, 641). — Grünliche Krystalle. F: 109°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Äther.

N.N'-Dichaulmoogroyl-hydrazin $C_{36}H_{64}O_2N_2 = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_{12}\cdot C_5H_7$. *B.* Entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei der Einw. von überschüssigem Hydrazinhydrat auf Chaulmoograsäurechlorid ohne Lösungsmittel, zuletzt auf dem Wasserbad, oder in Wasser oder Benzol bei 0° (NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* **11**, 633). Aus Chaulmoograsäurehydrazid und Chaulmoograsäurechlorid in siedendem Benzol (N., ST., *Helv.* **11**, 635). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 127°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

Chaulmoograsäureazid $C_{18}H_{31}ON_3 = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Durch Behandlung von Chaulmoograsäurehydrazid mit Natriumnitrit und Salzsäure in verd. Alkohol unter Kühlung (NAEGELI, STEFANOVITSCH, *Helv.* **11**, 646). Über Bildung durch Umsetzung von Chaulmoogra-

säurechlorid mit frisch dargestelltem Natriumazid in Äther vgl. N., ST., *Helv.* **11**, 650, 652, 654. — Fest. Löslich in Äther. — Zerfällt beim Aufbewahren in trockenem Zustand unter Bildung von Homohydnocarpylisocyanat(?) (N., ST., *Helv.* **11**, 646). Beim Kochen mit Wasser erhält man N.N'-Dihomohydnocarpyl-harnstoff; einige Präparate ergaben statt dessen eine Verbindung vom Schmelzpunkt 110° (Krystalle aus Alkohol; $[\alpha]_D^{20}$: +43,6° in Chloroform) (N., ST., *Helv.* **11**, 647, 651, 654). Mit siedendem Alkohol bildet sich Homohydnocarpyl-carbamidsäureäthylester (N., ST., *Helv.* **11**, 647, 650).

b) ***Inaktive Form, dl-Chaulmoograsäure*** $C_{18}H_{32}O_2$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 12-[$\Delta^2$-Cyclopentenyl]-dodecanon-(11)-carbonsäure-(1) in Natriumäthylat-Lösung, engt auf dem Wasserbad ein und erhitzt mit Hydrazinhydrochlorid unter Druck auf 195—205° (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* **49**, 1076). — Krystalle (aus Petroläther). Gleicht der d-Chaulmoograsäure. F: 68,5°. Gibt mit d-Chaulmoograsäure keine Schmelzpunktsdepression. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer oder essigsaurer Lösung 3-Oxo-pentadecan-dicarbonsäure-(1.15).

3. ***1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-dodecan-carbonsäure-(1), α-[Δ^2-Cyclopentenyl]-tridecylsäure, n-Undecyl-Δ^2-cyclopentenyl-essigsäure*** $C_{18}H_{32}O_2$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Undecyl-Δ^2-cyclopentenyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — F: 36—38°. $Kp_{1,5}$: 188—190°. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* **50**, 1791.

4. ***1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-dodecan-carbonsäure-(3), n-Nonyl-[β-(Δ^2-cyclopentenyl)-äthyl]-essigsäure*** $C_{18}H_{32}O_2$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — Kp_2: 183—185°. D_4^{20}: 0,9269. n_D^{20}: 1,4701. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* **50**, 1790.

5. ***1.5-Dicyclohexyl-pentan-carbonsäure-(3), Bis-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure, Bis-[hexahydro-β-phenäthyl]-essigsäure*** $C_{18}H_{32}O_2$ = $(C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 2298). — F: 73—76°. $Kp_{1,5}$: 210—213°. — Wirkung auf Bac. leprae: D., A.

14. Carbonsäuren $C_{19}H_{34}O_2$.

1. ***13-[Δ^2-Cyclopentenyl]-tridecan-carbonsäure-(1), ν-[Δ^2-Cyclopentenyl]-myristinsäure, Homochaulmoograsäure*** $C_{19}H_{34}O_2$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot[CH_2]_{13}\cdot CO_2H$.
Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Verseifung des Nitrils mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SACKS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2397). — Krystalle (aus Ligroin). F: 66—67°. $[\alpha]_D$: +54,0° (Chloroform; c = 3,4).

Nitril, Chaulmoogrylcyanid $C_{19}H_{33}N = C_5H_7\cdot[CH_2]_{13}\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Chaulmoogrylbromid (E II 5, 76) mit Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol (SACKS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2397). — F: 24,5°. Kp_{16}: 230°. D_{25}^{25}: 0,8928. n_D^{25}: 1,4691. $[\alpha]_D$: +49,5° (Chloroform; c = 6).

2. ***1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-tridecan-carbonsäure-(1), α-[Δ^2-Cyclopentenyl]-myristinsäure, n-Dodecyl-Δ^2-cyclopentenyl-essigsäure*** $C_{19}H_{34}O_2$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von n-Dodecyl-Δ^2-cyclopentenyl-malonsäure-diäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — F: 38—39°. Kp_2: 202—204°. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* **50**, 1791; STANLEY, JAY, AD., *Am. Soc.* **51**, 1263.

3. ***1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-tridecan-carbonsäure-(3), n-Decyl-[β-(Δ^2-cyclopentenyl)-äthyl]-essigsäure*** $C_{19}H_{34}O_2$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — $Kp_{1,5}$: 186—188°. D_4^{20}: 0,9227. n_D^{20}: 1,4702. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* **50**, 1790.

4. ***1.6 - Dicyclohexyl - hexan - carbonsäure - (3), [β - Cyclohexyl - äthyl]-[γ-cyclohexyl-propyl]-essigsäure*** $C_{19}H_{34}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_{11}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 2298). — F: 46,5—47°. Kp_3: 213—214°. — Wirkung auf Bac. leprae: D., A.

5. ***Tetrahydronoragathensäure*** $C_{19}H_{34}O_2 = C_{18}H_{33}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Hydrierung von Noragathensäure (Syst. Nr. 946) bei Gegenwart von Platinoxyd in Essigester (RUZICKA, HOSKING, *A.* **469**, 191). — Tafeln (aus Essigester oder Methanol). F: 133°. $[\alpha]_D$: +50,3° (Alkohol; p = 2).

Methylester $C_{20}H_{36}O_2 = C_{18}H_{33}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in siedendem Äther (RUZICKA, HOSKING, *A.* **469**, 192). — Krystalle (aus Methanol). F: 52—53°. $Kp_{0,2}$: 141—142. D_4^{72}: 0,9411. n_D^{72}: 1,4693. $[\alpha]_D$: +53,7° (Alkohol; p = 5,5).

15. Carbonsäuren $C_{20}H_{36}O_2$.

1. ***14-[Δ²-Cyclopentenyl]-tetradecan-carbonsäure-(1), ξ-[Δ²-Cyclopentenyl]-pentadecylsäure, Chaulmoogrylessigsäure*** $C_{20}H_{36}O_2$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Kochen von Chaulmoogrylmalonsäure mit Xylol (VAN DYKE, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2394). — Krystalle (aus Petroläther oder 80%igem Alkohol). F: 72—73°. $[\alpha]_D$ +43,3° (Chloroform; c = 4,5).

2. ***1 - [Δ² - Cyclopentenyl] - tetradecan - carbonsäure - (3), n - Undecyl-[β - (Δ² - cyclopentenyl) - äthyl] - essigsäure*** $C_{20}H_{36}O_2$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von 1-[Δ²-Cyclopentenyl]-tetradecan-dicarbonsäure-(3.3)-diäthylester und Erhitzen der entstandenen Säure auf 160—165° (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — $Kp_{1,8}$: 190—193°. D_4^{20}: 0,9196. n_D^{20}: 1,4703. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* **50**, 1790.

3. ***1.7 - Dicyclohexyl - heptan - carbonsäure - (3), [β - Cyclohexyl - äthyl]-[δ-cyclohexyl-butyl]-essigsäure*** $C_{20}H_{36}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_4\cdot C_6H_{11}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 2298). — Kp_4: 221° bis 223°. D_4^{20}: 0,9647. n_D^{20}: 1,4831. — Wirkung auf Bac. leprae: D., A.; STANLEY, JAY, A., *Am. Soc.* **51**, 1263.

4. ***1.7 - Dicyclohexyl - heptan - carbonsäure - (4), Bis-[γ-cyclohexyl-propyl]-essigsäure*** $C_{20}H_{36}O_2 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_3\cdot C_6H_{11}$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 2298). — F: 42,5—45°. Kp_3: 216—218°. — Wirkung auf Bac. leprae: D., A.; STANLEY, JAY, A., *Am. Soc.* **51**, 1263.

16. Carbonsäuren $C_{21}H_{38}O_2$.

1-[Δ²-Cyclopentenyl]-pentadecan-carbonsäure-(3), n-Dodecyl-[β-(Δ²-cyclopentenyl)-äthyl]-essigsäure $C_{21}H_{38}O_2$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — F: 30—31,5°. $Kp_{1,5}$: 199—203°. — Wirkung auf Bac. leprae: AR., AD., *Am. Soc.* **50**, 1790.

3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_7H_8O_2$.

Cyclohexadien - (1.3) - carbonsäure - (1) - äthylester, Δ¹·³ - Dihydrobenzoesäureäthylester $C_9H_{12}O_2$ = $HC\!\!<\!\!\begin{matrix}CH—CH\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Elektrolyse von Benzoesäure in schwefelsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung an Bleielektroden bei 0,01 Amp./cm² (BAUR, MÜLLER, *Z. El. Ch.* **34**, 99; SOMLÓ, *Z. El. Ch.* **35**, 264; vgl. a. FICHTER, STEIN, *Helv.* **12**, 822). — Öl (S.). — Liefert beim Behandeln mit 10%iger alkoholischer Kalilauge Δ¹·³-Dihydrobenzoesäure (vgl. H 81) (S.).

2. Carbonsäuren $C_8H_{10}O_2$.

1. ***2-Methyl-cyclohexadien-(2.6)-carbonsäure-(1), 2-Methyl-$\Delta^{2.6}$-dihydrobenzoesäure, $\Delta^{2.6}$-Dihydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{10}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH:C(CH_3)\\CH_2—CH\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5.6-Dihydro-phthalid mit gelbem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (MAZZA, CALÒ, *G.* **57**, 315). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 175° (Zers.). Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Bernsteinsäure, Essigsäure und Oxalsäure. — $AgC_8H_9O_2$.

2. ***Bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2), 2.5-Methylen-Δ^3-tetrahydrobenzoesäure*** $C_8H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von Acrylsäure mit Cyclopentadien in Äther (DIELS, ALDER, *A.* **460**, 117). — Krystalline Masse. Schmilzt bei Handwärme. Kp_{22}: 132—134°. — Entfärbt Permanganat in Sodalösung sofort. Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Sodalösung 2.5-Methylen-hexahydrobenzoesäure.

HC—CH—CH·CO_2H
‖ CH_2 |
HC—CH—CH_2

3. Carbonsäuren $C_9H_{12}O_2$.

1. ***Cyclohexylpropiolsäure*** $C_9H_{12}O_2 = C_6H_{11}\cdot C:C\cdot CO_2H$.

Amid $C_9H_{13}ON = C_6H_{11}\cdot C:C\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Hydrolyse des Nitrils mit einer Mischung aus je 1 Vol. konz. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] **5**, 32). — Nadeln. F: 103—104°. — Fällt alkoh. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung.

Nitril, Cyclohexyl-cyan-acetylen $C_9H_{11}N = C_6H_{11}\cdot C:C\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von Cyclohexylacetylen-magnesiumbromid mit Chlorcyan in Äther (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] **5**, 31). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{21}: 96°. D_4^{11}: 0,9468. n_D^{11}: 1,4947.

2. ***[3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-essigsäure*** $C_9H_{12}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}C(CH_3):CH\\CH_2—CH_2\end{smallmatrix}>C:CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_7:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 82; E I 45). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1476,7 kcal/Mol (ROTH, MURAWSKI in *Landolt-Börnst.* H, 1611).

Nitril $C_9H_{11}N = CH_3\cdot C_6H_7:CH\cdot CN$. *B.* Aus dem Methylester oder dem Äthylester der [3-Methyl-Δ-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure beim Verseifen mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Kochen mit 15%iger Salzsäure oder Erhitzen mit Wasser auf 180° (FARMER, ROSS, *Soc.* **1926**, 1576). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 118°.

3. ***1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-carbonsäure-(2), 2.6-Dimethyl-$\Delta^{1.5}$-dihydrobenzoesäure*** $C_9H_{12}O_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH:C(CH_3)\\CH_2\cdot C(CH_3)\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2H$. Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Beim Erhitzen von 1.2-Dibrom-2.6-dimethyl-hexahydrobenzoesäure mit überschüssiger 0,1 n-Alkalilauge auf dem Wasserbad (HUFFERD, NOYES, *Am. Soc.* **43**, 932). — Vaselineartige Masse. Kp_{28}: 155—160°. Sehr schwer löslich in heißem Petroläther. — Entfärbt Permanganat-Lösung rasch. Addiert Brom in Chloroform. Beim Behandeln mit heißem Wasser erhält man 2.6-Dimethyl-benzoesäure. Bei 4-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure werden 47% der Säure verestert.

4. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentadien-(2.4)-carbonsäure-(3)***, Dehydroisolauronolsäure $C_9H_{12}O_2 = \begin{smallmatrix}(CH_3)_2C\cdot C(CH_3)\\HC═══CH\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der von PERKIN (*Soc.* **73** [1898], 826; **83** [1903], 847) beschriebenen β-Camphylsäure (H 83) zu (LEWIS, SIMONSEN, *Soc.* **1936**, 734).

5. ***1.1.5-Trimethyl-cyclopentadien-(2.4)-carbonsäure-(2)***, Dehydro-α-campholytsäure $C_9H_{12}O_2 = \begin{smallmatrix}CH_3\cdot C\cdot C(CH_3)_2\\HC——CH\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der von PERKIN (*Soc.* **73** [1898], 847) beschriebenen α-Camphylsäure (H 83) zu (LEWIS, SIMONSEN, *Soc.* **1936**, 734).

4. Carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_2$.

1. ***3-Cyclohexyl-propin-(1)-carbonsäure-(1), 4-Cyclohexyl-butin-(2)-säure-(1), Cyclohexyltetrolsäure*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C:C\cdot CO_2H$ (E I 46). Zur Bildung aus der Natriumverbindung des 3-Cyclohexyl-propins-(1) und Kohlendioxyd vgl. BOURGUEL, *A. ch.* [10] **3** [1925], 386. — F: 69—71°.

2. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.3)-[α-propionsäure]-(3), α-[3-Methyl-Δ^{2.6}-cyclohexadienyl]-propionsäure*** $C_{10}H_{14}O_2 = H_2C<^{C(CH_3):CH}_{CH_2—CH}>C·CH(CH_3)·CO_2H$.

α-[3-Methyl-Δ^{2.6}-cyclohexadienyl]-propionitril $C_{10}H_{13}N = CH_3·C_6H_6·CH(CH_3)·CN$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf α-[3-Methyl-Δ^{2.6}-cyclohexadienyl]-α-cyan-propionsäuremethylester bei ca. 35° (FARMER, ROSS, *Soc.* **1926**, 1576). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 126°.

3. ***4-Isopropenyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), Perillasäure*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_2:C(CH_3)·HC<^{CH_2·CH}_{CH_2·CH_2}>C·CO_2H$.

Nitril der rechtsdrehenden Perillasäure $C_{10}H_{13}N = CH_2:C(CH_3)·C_6H_8·CN$. *B.* Aus dem Oxim des rechtsdrehenden Perillaaldehyds (E II 7, 130) durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (WILJAMS, Ж. **61**, 1574; *C.* **1930** I, 2086). — Kp_{11}: 116—117°. D_{20}^{20}: 0,9487. n_D^{18}: 1,4982. $[\alpha]_D$: +114,2°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol Dihydroperillamin, eine Verbindung $C_{10}H_{21}ON$ (F: 115—116,5°) und andere Produkte.

4. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-buten-(3)-carbonsäure-(1), Allyl-Δ²-cyclopentenyl-essigsäure*** $C_{10}H_{14}O_2 = \frac{HC:CH}{H_2C·CH_2}>CH·CH(CO_2H)·CH_2·CH:CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Allyl-Δ²-cyclopentenyl-malonsäure über den Schmelzpunkt (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* **49**, 521). — Kp_{20}: 158—160°.

5. ***2.2-Dimethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan-carbonsäure-(1), Tricyclensäure,*** Tricyclencarbonsäure $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.

HC<—CH—>C·CO₂H | CH₂ | H₂C—CH—C(CH₃)₂

Methylester $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_7H_7·CO_2·CH_3$ (E I 48). *B.* Aus Tricyclensäure und siedender methylalkoholischer Schwefelsäure (LIPP, *B.* **53**, 776). — Krystalle von angenehmem Geruch und mentholartigem Geschmack. F: 38°. Kp_{14}: 99° (korr.). $D_4^{42,6}$: 1,03. $n_D^{42,6}$: 1,4695. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Tricyclol (E II **6**, 105).

Äthylester $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_7H_7·CO_2·C_2H_5$ (H 86; E I 48). Liefert beim Erhitzen mit Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad Tricyclol (KOMPPA, *B.* **62**, 1368).

Chlorid $C_{10}H_{13}OCl = (CH_3)_2C_7H_7·COCl$ (H 86). *B.* Aus Tricyclensäure und PCl_5, am besten in Petroläther (LIPP, *B.* **53**, 774; L., PADBERG, *B.* **54**, 1321). — F: ca. 40°. $Kp_{11,5}$: 104°; $Kp_{13,5}$: 107,5°.

Amid $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2C_7H_7·CO·NH_2$ (H 87). F: 117—118° (korr.) (LIPP, *B.* **53**, 774). — Liefert beim Behandeln mit Brom und Natriummethylat-Lösung Carbomethoxyamino-apocyclen (Formel I; Syst. Nr. 1596) und geringere Mengen „Tricycloyl-apotricyclyl-harnstoff" (Formel II; Syst. Nr. 1596) (L., PADBERG, *B.* **54**, 1322).

I. HC<—CH—>C·NH·CO₂·CH₃ | CH₂ | H₂C—CH—C(CH₃)₂

II. HC<—CH—>C·NH·CO·NH·CO·C<—CH—>CH | CH₂ | | CH₂ | H₂C—CH—C(CH₃)₂ (CH₃)₂C—CH—CH₂

Nitril $C_{10}H_{13}N = (CH_3)_2C_7H_7·CN$. *B.* Aus dem Amid durch Behandlung mit PCl_5 (LIPP, *B.* **53**, 774). — Paraffinartige Masse von campherähnlichem Geruch. Schmilzt unscharf bei 65—70°. Kp_{12}: 100—102° (korr.). Sublimierbar. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol ω-Amino-tricyclen.

6. ***Carbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_9H_{13}·CO_2H$ ***aus Longifolsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von Longifolsäure (S. 69) mit Permanganat in heißer Sodalösung (SIMONSEN, *Soc.* **123**, 2658). — Prismen (aus Eisessig). F: 244°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther und Benzol, löslich in Eisessig und Essigester.

5. Carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_2$.

1. ***4-Cyclohexyl-butin-(1)-carbonsäure-(1), 5-Cyclohexyl-pentin-(2)-säure-(1)*** $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_{11}·CH_2·CH_2·C:C·CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf die Natriumverbindung des 4-Cyclohexyl-butins-(1) in Toluol (BOURGUEL, *C. r.* **179**, 688; *A. ch.* [10] **3**, 387). — F: 37,5—39°. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

2. ***2.2-Dimethyl-3-carboxymethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan, Camphen-ω-carbonsäure,*** Camphenylidenessigsäure $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel (E I 49). Beim Einleiten von

H₂C—CH—C(CH₃)₂ | CH₂ | H₂C—CH—C:CH·CO₂H

Chlorwasserstoff in die essigsaure Lösung erhält man Chlorcamphenilylessigsäure (S. 49) (LANGLOIS, *Bl.* [4] 41, 386). Liefert mit 87%iger Ameisensäure bei kurzem Kochen oder beim Aufbewahren bei 25° das Lacton der 2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-essigsäure-(3) (Syst. Nr. 2461); bei längerem Erhitzen sowie bei höherer Temperatur entsteht Ameisensäure-isobornylester.

3. ***2.2-Dimethyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Camphen-carbonsäure-(4)*** $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *A.* 489 [1931], 198. — *B.* Aus Camphanol-(2)-carbonsäure-(4) oder besser aus 2-Acetoxy-camphan-carbonsäure-(4) beim Erhitzen zum Sieden (H., PF., *B.* 59, 2293). — Krystalle (aus Essigester). F: 159—160°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Camphenoxyd-carbonsäure-(4)(?) (Syst. Nr. 2574) und eine Verbindung $C_{11}H_{16}O_4$, die sich oberhalb 300° zersetzt. Bei der Hydrierung bei Gegenwart von Palladium in Eisessig entsteht Dihydrocamphencarbonsäure-(4) (S. 50). Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther Camphenchlorhydrat-carbonsäure-(4) (S. 50); analog erhält man mit Bromwasserstoff in Eisessig Camphenbromhydrat-carbonsäure-(4). Mit Brom in Petroläther bildet sich das Dibromid der Camphen-carbonsäure-(4) (S. 50). Beim Behandeln mit Thionylchlorid und PCl_5, Umsetzen mit Ammoniak und Versetzen der Lösung des Reaktionsprodukts mit starker wäßriger Salzsäure erhält man 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(4)-amid (S. 53). Camphen-carbonsäure-(4) gibt mit Quecksilber(II)-acetat eine gelbliche, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliche Verbindung, die durch Säuren zersetzt wird.

```
          CO2H
           |
H2C—C———C(CH3)2
 |   |CH2 |
H2C—CH—C:CH2
```

4. ***3.3-Dimethyl-2-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Camphen-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel (vgl. E I 50). *B.* Optisch-inaktive Präparate entstehen beim Behandeln von 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-chlorid (S. 51) mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 959) und beim Kochen des Amids (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge (H., PF., *A.* 483 [1930], 283). — Krystalle (aus Petroläther). F: 109—110° (H., PF., *B.* 59, 959). Läßt sich mit Hilfe von Brucin in nicht näher beschriebene optisch-aktive Komponenten ($[\alpha]_D$: +28,1° und —23,0° in Alkohol) zerlegen (H., PF., *B.* 59, 961). — Gibt bei der Oxydation mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung dl-Camphenonsäure (Syst. Nr. 1285) (H., PF., *B.* 59, 959). Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther + Petroläther 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2) (S. 51) (H., PF., *B.* 59, 960). Bei der Einw. von Brom in Petroläther unter Kühlung entsteht das Dibromid der Camphen-carbonsäure-(1) (S. 50) (H., PF., *B.* 59, 2290). Bei der Behandlung mit Ameisensäure in Gegenwart von Schwefelsäure oder Zinkchlorid erhält man 2-Formyloxy-camphan-carbonsäure-(4) (H., PF., *B.* 59. 2292; vgl. H., PF., *A.* 489 [1931], 198).

```
H2C—C(CO2H)—C:CH2
 |   |CH2    |
H2C—CH———C(CH3)2
```

Camphen-carbonsäure-(1)-amid $C_{11}H_{17}ON = C_{10}H_{15}\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 50) (von PASSERINI, *G.* 55, 564 als 2-Oxy-2-cyan-camphan angesehen). Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *A.* 483 [1930], 273; vgl. a. GANDINI, *G.* 69 [1939], 192. — *B.* Aus 2-[Nitroso-hydroxylamino]-2-cyan-camphan (Syst. Nr. 2221) beim Schmelzen (PASSERINI, *G.* 55, 564), beim Erwärmen mit Wasser oder beim Behandeln mit wäßr. Ammoniak (H., PF., *B.* 60, 596, 597; *A.* 483, 281). Beim Kochen von 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-amid (S. 52) mit Kaliumacetat oder Silberacetat in Eisessig (H., PF., *B.* 60, 593). — F: 209—210° (PA.). — Gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther ein nicht näher beschriebenes Hydrochlorid $C_{11}H_{17}ON + HCl$; beim Auflösen in konz. Salzsäure erhält man das Hydrochlorid des 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-amids (S. 52) (H., PF., *B.* 59, 960, 961; *A.* 483, 283). Gibt bei aufeinanderfolgendem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in wenig Phosphoroxychlorid und mit Natriumacetat und Eisessig Camphen-carbonsäure-(1)-nitril (H., PF., *B.* 59, 2291). Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht x-Brom-camphen-carbonsäure-(1)-amid (S. 66) (H., PF., *B.* 59, 2291). Die Angaben von PASSERINI (*G.* 55, 564, 565) über Verseifung mit siedender konzentrierter Salzsäure oder 40%iger Schwefelsäure ließen sich nicht bestätigen (H., PF., *A.* 483, 283). Bei längerem Erhitzen mit Trichloressigsäure bildet sich 2-Trichloracetoxy-camphan-carbonsäure-(4)-amid (H., PF., *B.* 59, 2293; vgl. a. H., PF., *A.* 489 [1931], 198).

Camphen-carbonsäure-(1)-nitril, 1-Cyan-camphen $C_{11}H_{15}N = C_{10}H_{15}\cdot CN$. *B.* Bei aufeinanderfolgendem Erwärmen von Camphen-carbonsäure-(1)-amid mit Phosphorpentachlorid in wenig Phosphoroxychlorid und mit Natriumacetat und Eisessig (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 2291). Aus 2-Chlor-2-cyan-camphan vom Schmelzpunkt 171° (S. 52) beim Kochen mit Silberacetat in Eisessig (H., PF., *B.* 60, 593). — F: 77—79°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln (H., PF., *B.* 59, 2291). — Geht beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther wieder in 2-Chlor-2-cyan-camphan vom Schmelzpunkt 171° über (H., PF., *B.* 59, 2292).

Camphen-carbonsäure-(1)-hydrazid $C_{11}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{15}\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus nicht näher beschriebenem Camphen-carbonsäure-(1)-methylester und Hydrazinhydrat in

siedendem Alkohol (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2293). — Krystalle. F: 103°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Petroläther, Äther und Wasser. — Hydrochlorid. Schmilzt unter Zersetzung bei 115—120°.

x-Brom-camphen-carbonsäure-(1)-amid $C_{11}H_{16}ONBr = C_{10}H_{14}Br\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Camphen-carbonsäure-(1)-amid und Brom in Eisessig unter Kühlung mit Wasser (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2291). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 232°.

5. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-carbonsäure-(2), Bornylen-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel (vgl. E I 50). Eine als rechtsdrehende Bornylen-carbonsäure-(2) angesehene Verbindung erhielt PASSERINI (*G.* **54**, 542) durch Einw. von Phenylisocyanid auf Pernitrosocampher (E II 7, 99) und Hydrolyse des entstandenen Anilids (Syst. Nr. 1610) mit siedender alkoholischer Kalilauge. — Nadeln (durch Destillation mit Wasserdampf). F: 65—66°. $[\alpha]_D^{23,5}$: +66,2° (Essigester; c = 8). Löslich in Aceton und Äther. — Liefert bei der Hydrierung in Äther bei Gegenwart von Platinschwarz eine Camphan-carbonsäure-(2) (S. 50, Nr. 9b).

$H_2C—C(CH_3)—C\cdot CO_2H$ | $C(CH_3)_2$ ‖ $H_2C—CH——CH$

6. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-carbonsäure-(3), Bornylen-carbonsäure-(3)***, $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C—C(CH_3)—CH$ | $C(CH_3)_2$ ‖ $H_2C—CH——C\cdot CO_2H$

a) ***Rechtsdrehende 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-carbonsäure-(3), d-Bornylen-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{16}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot CO_2H$ (H 88; E I 50). *B.* Beim Verseifen des Anhydrids (s. S. 67) mit alkoh. Kalilauge (RUPE, BRIN, *Helv.* **7**, 548). — $[\alpha]_D^{20}$: +139,9° (Alkohol; p = 10), +147,5° (Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in Alkohol und in Benzol: R., *A.* **440**, 228. — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion an Quecksilberkathoden in Kaliumcarbonat-Lösung d-Camphan-carbonsäure-(3) (S. 52) (R., BR.; R.).

d-Bornylen-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{13}H_{20}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 51). D_4^{20}: 0,9834 (RUPE, *A.* **440**, 229). $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +91,78°; $[\alpha]_D^{20}$: +118,09°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +141,43°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +189,30° (unverdünnt) (R.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol Camphanyl-(3)-carbinol und d-Camphan-carbonsäure-(3) (R., BRIN, *Helv.* **7**, 549).

Ester des 2-Methyl-butanols-(2) $C_{16}H_{26}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und 2-Methyl-butanol-(2) in Pyridin auf dem Wasserbad (RUPE, VONAESCH, *A.* **442**, 85). — Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch. $Kp_{8,5}$: 130—130,5°. D_4^{20}: 0,9480. $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +76,43°; $[\alpha]_D^{20}$: +98,31°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +118,08°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +158,43° (unverdünnt).

Ester des 3-Methyl-pentanols-(3) $C_{17}H_{28}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RUPE, VONAESCH, *A.* **442**, 85). — Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Kp_9: 142—143°; D_4^{20}: 0,9488 (R., V.). $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +74,10°; $[\alpha]_D^{20}$: +95,40°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +114,67°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +153,67° (unverdünnt) (R., V.). Optische und magnetische Rotationsdispersion: KRETHLOW, *Z. wiss. Phot.* **23**, 251, 253; *C.* **1926** I, 20.

Ester des 2-Methyl-buten-(3)-ols-(2) $C_{16}H_{24}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, *A.* **442**, 84). — Öl von eigenartigem Geruch. Kp_{10}: 130—131°. D_4^{20}: 0,9596. $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +77,71°; $[\alpha]_D^{20}$: +100,05°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +120,21°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +161,07° (unverdünnt).

Ester des 3-Methyl-penten-(1)-ols-(3) $C_{17}H_{26}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH:CH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, *A.* **442**, 85). — Nach Geraniumblättern riechendes Öl. Kp_{10}: 142°. D_4^{20}: 0,9598. $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +74,75°; $[\alpha]_D^{20}$: +96,23°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +115,67°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +155,26° (unverdünnt) (R., V.); zur Rotationsdispersion vgl. a. BÜRKI, *Helv.* **7**, 166. Optische und magnetische Rotationsdispersion: KRETHLOW, *Z. wiss. Phot.* **23**, 251, 253; *C.* **1926** I, 20.

Ester des 2-Methyl-butin-(3)-ols-(2) $C_{16}H_{22}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C:CH$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, *A.* **442**, 84). — Flüssigkeit. Kp_9: 130° bis 130,5°. D_4^{20}: 0,9795. $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +81,18°; $[\alpha]_D^{20}$: +104,52°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +125,67°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +168,96° (unverdünnt).

Ester des 3-Methyl-pentin-(1)-ols-(3) $C_{17}H_{24}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot C:CH$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RUPE, VONAESCH, *A.* **442**, 85). — Flüssigkeit von campherartigem Geruch. $Kp_{8,5}$: 143°. D_4^{20}: 0,9757. $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +77,83°; $[\alpha]_D^{20}$: +100,25°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +120,49°; $[\alpha]_{486,15}^{20}$: +161,87° (unverdünnt) (R., V.); zur Rotationsdispersion vgl. a. BÜRKI, *Helv.* **7**, 166. Optische und magnetische Rotationsdispersion: KRETHLOW, *Z. wiss. Phot.* **23**, 251, 253; *C.* **1926** I, 20.

d-Bornylen-carbonsäure-(3)-phenylester $C_{17}H_{20}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von d-Bornylen-carbonsäure-(3)-chlorid mit Phenol in Benzol (RUPE, BRIN, *Helv.* **7**, 549). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63—64°. Kp_{12}: 179—180°. Leicht löslich in Äther und

Benzin, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol Camphanyl-(3)-carbinol und rechtsdrehende Camphan-carbonsäure-(3) (S. 52).

d-Bornylen-carbonsäure-(3)-anhydrid $C_{22}H_{30}O_3 = (C_{10}H_{15}\cdot CO)_2O$ (H 88; E I 51). *B.* Durch Kochen von optisch-aktiver trans-Borneol-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 1054) mit Acetanhydrid und Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum (RUPE, BRIN, *Helv.* **7**, 548).

d-Bornylen-carbonsäure-(3)-chlorid $C_{11}H_{15}OCl = C_{10}H_{15}\cdot COCl$ (E I 51). Kp_{11}: 110° (RUPE, BRIN, *Helv.* 7, 549). — Liefert beim Behandeln mit Zinkdimethyl in Benzol 3-Acetyl-bornylen und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 185° (R., *A.* **440**, 233). Mit Zinkdiäthyl in Benzol entsteht neben 3-Propionyl-bornylen ein bei 181° schmelzendes Produkt (R.).

b) ***Inaktive 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-carbonsäure-(3), dl-Bornylen-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{16}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot CO_2H$ (E I 52). *B.* Aus dem Anhydrid (s. u.) durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge (BREDT, *J. pr.* [2] **104**, 21). Bei der Destillation des Acetats der inakt. trans-Isoborneol-carbonsäure-(3) (B., *J. pr.* [2] **104**, 8, 23). — Krystalle (aus Ligroin). F: 110—111°. — Liefert beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessig 2-Brom-camphan-carbonsäure-(3) (S. 53).

Anhydrid $C_{22}H_{30}O_3 = C_{10}H_{15}\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C_{10}H_{15}$. *B.* Beim Erwärmen von inakt. trans-Isoborneol-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 1054) mit Acetanhydrid und Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (BREDT, *J. pr.* [2] **104**, 21).

7. ***2.2-Dimethyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(7), trans-Camphen-carbonsäure-(7),*** Camphen-cis-trans-meso-carbonsäure $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. BREDT, *J. pr.* [2] **131** [1931], 137 Anm. 2. Als unreine Camphen-carbonsäure-(7) wurde auch die von BREDT, SANDKUHL (*A.* **366**, 42) aus Bornylen-carbonsäure-(3) erhaltene Carbonsäure $C_{11}H_{16}O_2$ (H 89, Nr. 9) erkannt (B., *J. pr.* [2] **131**, 137 Anm. 2). — *B.* Aus trans-Camphenhydrat-carbonsäure-(7) (Syst. Nr. 1054) bei der Destillation oder beim Kochen mit Wasser (B., *J. pr.* [2] **104**, 12; **131**, 137; vgl. B., S.). Aus 3-Brom-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(7) (S. 53) bei der Destillation mit Wasserdampf, besser beim Erhitzen mit Chinolin im Rohr auf 100° (B., *J. pr.* [2] **104**, 13). Durch Verseifung des Anhydrids (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (B., *J. pr.* [2] **104**, 14). — Plättchen (aus Aceton oder verd. Alkohol). F: 76—77°; Kp_1: 114°; Kp_4: 132—133°; Kp_{13-14}: 156—157° (*B.*, *J. pr.* [2] **104**, 13; **131**, 137). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalösung Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)-[α-isobuttersäure]-(3) (Syst. Nr. 1005) und andere Produkte (B., *J. pr.* [2] **104**, 17; **131**, 137). Gibt mit bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure 3-Brom-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(7) (S. 53) (B., *J. pr.* [2] **104**, 13; **131**, 137). Beim Erwärmen mit Eisessig und wenig verd. Schwefelsäure auf 58—62° erhält man die Acetate der inakt. trans-Isoborneol-carbonsäure-(3) und der inakt. Isoborneol-carbonsäure-(5) (Syst. Nr. 1054) (B., *J. pr.* [2] **104**, 6, 18; **131**, 144). — Ammoniumsalz. Blättchen (B., *J. pr.* [2] **104**, 15). — Silbersalz $AgC_{11}H_{15}O_2$ (B., *J. pr.* [2] **104**, 15). — Verbindung mit basischem Quecksilberacetat $C_{11}H_{16}O_2 + Hg(OH)C_2H_3O_2$. Gelbliches Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol (B., *J. pr.* [2] **104**, 16).

$$\begin{array}{l} H_2C\text{———}CH\text{—}C(CH_3)_2 \\ |\quad\ HO_2C\cdot CH \quad\ | \\ H_2C\text{———}CH\text{—}C{:}CH_2 \end{array}$$

Äthylester $C_{13}H_{20}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und Äthyljodid im Rohr bei 99° (BREDT, *J. pr.* [2] **104**, 15). — Kp_{22}: 128—130°. $D_4^{17,3}$: 0,9890. $n_\alpha^{17,3}$: 1,4728; $n_D^{17,3}$: 1,4755; $n_\beta^{17,3}$: 1,4825; $n_\gamma^{17,3}$: 1,4889. $[\alpha]_D$: +4,04° (unverdünnt).

Anhydrid $C_{22}H_{30}O_3 = (C_{10}H_{15}\cdot CO)_2O$. *B.* Beim Kochen von trans-Camphenhydrat-carbonsäure-(7) (Syst. Nr. 1054) mit 5 Mol Acetanhydrid (BREDT, *J. pr.* [2] **104**, 14; **131** [1931], 137). — Flüssigkeit. Kp_{13-15}: 205—206°.

6. Carbonsäuren $C_{12}H_{18}O_2$.

1. ***5-Cyclohexyl-pentin-(1)-carbonsäure-(1), 6-Cyclohexyl-hexin-(2)-säure-(1)*** $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot C{:}C\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf die Natriumverbindung des 5-Cyclohexyl-pentins-(1) in Toluol (BOURGUEL, *C. r.* **179**, 688; *A. ch.* [10] **3**, 387). — Krystalle (aus Äther). F: ca. 30°.

2. ***1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexadien-(1.5)-essigsäure-(2)(?), p-Menthadien-(1.5)-essigsäure-(2)(?), [2-Methyl-5-isopropyl-$\Delta^{1,3}$-cyclohexadienyl]-essigsäure(?)*** $C_{12}H_{18}O_2 = \begin{array}{l}(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \quad\quad\quad HC:CH\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ (?). *B.* Neben einem öligen Isomeren(?) beim Erhitzen von β-Thujolessigsäure-äthylester (Syst. Nr. 1054) mit Kaliumdisulfat auf 160° und beim Behandeln von β-Thujolessigsäure-äthylester mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentoxyd und Verseifen des entstandenen Äthylesters mit wäßrig-

alkoholischer Kalilauge (HUGH, KON, *Soc.* **1927**, 2595, 2598). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 169°. — **Natriumsalz.** Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — **Silbersalz** $AgC_{12}H_{17}O_2$.

3. ***[2.2-Dimethyl-3-carboxy-cyclopropan]-[4'-methyl-cyclohexen-(3')]-spiran-(1.1')*** $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH\cdot CH_2}\rangle C\langle{C(CH_3)_2 \atop CH\cdot CO_2H}$. *B.* Eine Säure $C_{12}H_{18}O_2$, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, entsteht beim Erhitzen von Terpinolen mit Diazoessigester auf 120—140° und Verseifen der bei 140—150° (13 mm) siedenden Anteile des Reaktionsprodukts (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 403). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 168°.

4. ***x-Oktahydro-α-naphthylessigsäure, Δ^x-Oktalin-essigsäure-(1)*** $C_{12}H_{18}O_2$, Struktur des Kohlenstoffskeletts s. Formel I (wahrscheinlich Gemisch von Isomeren mit verschiedener Lage der Doppelbindung). *B.* Neben anderen Produkten bei der Kondensation größerer Mengen trans-α-Dekalon mit Bromessigsäure-methylester bei Gegenwart von Zink in Benzol, Destillation des Reaktionsprodukts und Verseifung (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* **59**, 2842). — Öl. Siedet unter 33 mm Druck bei 198—210°. — Liefert mit Brom in Chloroform bei —80° x-Dibrom-dekalin-essigsäure-(1) (S. 54).

Methylester $C_{13}H_{20}O_2 = C_{10}H_{15}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Flüssigkeit. D_4^{14}: 1,0371; n_D^{18}: 1,5002 (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* **59**, 2842).

Amid $C_{12}H_{19}ON = C_{10}H_{15}\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus verd. Methanol). F: 119° (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* **59**, 2842).

5. ***1-Carboxymethylen-dekahydronaphthalin, Dekahydro-α-naphthylidenessigsäure, α-Dekalylidenessigsäure*** $C_{12}H_{18}O_2$, Formel II. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *B.* 71 [1938], 1345; D., JONSSON, *B.* 71, 2662. — *B.* Aus dem Methylester der

I. (Kohlenstoffskelett des Naphthalins mit $CH_2\cdot CO_2H$ in 1-Stellung)

II. $H_2C\langle{CH_2\cdot CH(H)\cdot C(:CH\cdot CO_2H)\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH(H)\cdot CH_2\cdot CH_2}\rangle$

III. H_2C—CH_2—CH—CH_2—$C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / H_2C—CH_2—CH—CH_2—CH

niedrigerschmelzenden trans-Dekalol-(1)-essigsäure-(1) (Syst. Nr. 1054) beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid und Verseifen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Kalilauge (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* 59, 2841). — Krystalle (aus Eisessig oder aus wäßr. Methanol). F: 155° (H., W.), 155—156° (D.). — Entfärbt Permanganat; gibt mit Tetranitromethan keine Färbung (H., W.).

6. ***1.4.5.6.7.8.9.10 (oder 3.4.5.6.7.8.9.10)-Oktahydro-naphthyl-(2)-essigsäure, Δ^2 (oder Δ^1)-Oktalin-essigsäure-(2)*** $C_{12}H_{18}O_2$, Formel III oder IV.

IV. H_2C—CH_2—CH—CH=$C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / H_2C—CH_2—CH—CH_2—CH_2

trans-Δ^2(oder Δ^1)-Oktalin-essigsäure-(2)-nitril, 2-Cyanmethyl-trans-Δ^2(oder Δ^1)-oktalin $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{15}\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Destillation von trans-Dekahydro-β-naphthyliden-cyanessigsäure (Syst. Nr. 968) unter vermindertem Druck (RAO, *Soc.* **1929**, 1964). — Kp_{26}: 164°.

7. ***4-Methyl-1-isopropyl-3-carboxymethylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan, Thujylidenessigsäure*** $C_{12}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von β-Thujolessigsäure (Syst. Nr. 1054) mit Acetanhydrid (HUGH, KON, *Soc.* **1927**, 2597). — Nadeln (aus Petroläther). F: 103—104°. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung β-Thujon und Oxalsäure. Geht beim Erhitzen mit 25%iger Kalilauge auf 100° teilweise in eine flüssige, anscheinend isomere Verbindung über.

$(CH_3)_2CH$—C: $H_2C\langle{C\cdot CH_2\cdot C:CH\cdot CO_2H \atop CH\text{——}CH\cdot CH_3}$

Äthylester $C_{14}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_6(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (HUGH, KON, *Soc.* **1927**, 2597). — Kp_{10}: 136—137°. $D_4^{17,8}$: 0,9560; $n_D^{17,8}$: 1,4780.

Chlorid $C_{12}H_{17}OCl = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_6(CH_3):CH\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (HUGH, KON, *Soc.* **1927**, 2597). — Kp_{14}: 136—138°.

8. ***Carbonsäure*** $C_{12}H_{18}O_2 = C_{11}H_{17}\cdot CO_2H$ ***aus Cedren.*** Zur Konstitution vgl. die bei Cedren (E II 5, 350) und Norcedrendicarbonsäure (Syst. Nr. 967) zitierte Literatur. — *B.* Aus Bromnorcedrendicarbonsäure (Syst. Nr. 967) beim Kochen mit verd. Natronlauge oder beim Erhitzen mit verd. Salzsäure (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* **471**, 62). — Schlecht ausgebildete Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90—91°. $D_4^{111,5}$: 0,9742. n_D^{104}: 1,4637. — Liefert beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff und Kochen des entstandenen Ozonids mit Wasser zwei

isomere Verbindungen $C_{12}H_{18}O_5$ (F: 166—167° und 187—189°) und andere Produkte. Bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig entsteht eine Säure $C_{12}H_{20}O_3$ (S. 54). — Gibt mit Tetranitromethan eine gelbe Färbung.

Äthylester $C_{14}H_{22}O_2 = C_{11}H_{17} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* 471, 62). — $Kp_{0,5}$: 90°. — Liefert beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid eine Verbindung $C_{24}H_{28}O$ (Krystalle aus Methanol; F: 82—83°) (R., VAN M., *A.* 471, 67).

7. Carbonsäuren $C_{13}H_{20}O_2$.

1. ***6-Cyclohexyl-hexin-(1)-carbonsäure-(1), 7-Cyclohexyl-heptin-(2)-säure-(1)*** $C_{13}H_{20}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C\vdots C \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf die Natriumverbindung des 6-Cyclohexyl-hexins-(1) in Toluol (BOURGUEL, *C. r.* 179, 688; *A. ch.* [10] 3, 388). — Krystalle (aus Äther). F: 40—41°.

2. ***α-[Dekahydro-β-naphthyliden]-propionsäure, α-[Dekalyliden-(2)]-propionsäure*** $C_{13}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C<CH_2 \cdot CH(\ldots) \cdot CH_2> C:C(CH_3) \cdot CO_2H$ (Formel: H_2C—CH_2—$\overset{H}{C}$—CH_2—$C:C(CH_3) \cdot CO_2H$; H_2C—CH_2—$\underset{H}{C}$—CH_2—CH_2)

α-[trans-Dekalyliden-(2)]-propionitril $C_{13}H_{19}N = C_{10}H_{16}:C(CH_3) \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf trans-α-[Δ^2 (oder Δ^1)-Oktahydro-β-naphthyl]-α-cyan-propionsäureäthylester bei 35° (RAO, *Soc.* 1929, 1964). — Kp_{18}: 170—172°. $D_4^{19,6}$: 0,9802. $n_D^{19,6}$: 1,5125.

8. Carbonsäuren $C_{14}H_{22}O_2$.

1. ***Longifolsäure*** $C_{14}H_{22}O_2 = C_{13}H_{21} \cdot CO_2H$ [1]). *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Oxydation von 100 g d-Longifolen (E II 5, 349) mit 200 g Chromtrioxyd in 500 cm³ Eisessig + 200 cm³ Wasser anfangs unter Kühlung, zuletzt auf dem Wasserbad (SIMONSEN, *Soc.* 123, 2643, 2652). — Prismen (aus 90%igem Alkohol oder aus Petroläther). F: 152—154°. Kp_{55}: ca. 234°. Optisch inaktiv. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedender Ameisensäure, sehr leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure und in Salpetersäure (D: 1,4). — Lagert sich beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 200° oder mit konz. Schwefelsäure auf 140° oder beim Kochen mit Schwefelsäure (D: 1,6) teilweise in Isolongifolsäure (s. u.) um (S., *Soc.* 123, 2644, 2656). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalösung auf dem Wasserbad eine Säure $C_{10}H_{14}O_5$ (S. 64), α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure und andere Produkte (S., *Soc.* 123, 2657). Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf 100° erhält man α.α'-Dimethyl-bernsteinsäure, Oxalsäure und andere Produkte (S., *Soc.* 123, 2645, 2653). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Benzol auf dem Wasserbad und Sättigen des Reaktionsgemisches mit Ammoniak eine Verbindung $C_{14}H_{23}ON$ (vielleicht Gemisch aus Longifolsäureamid und Isolongifolsäureamid; Nadeln aus Petroläther; F: 133°), die beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung und Brom in eine Verbindung $C_{15}H_{25}O_2N$ (F: ca. 60°; Kp_{46}: 223—225°) übergeht (S., *Soc.* 123, 2656). Beim Behandeln mit Phosphortrichlorid bei 30° und Umsetzen des entstandenen Chlorids mit Anilin erhält man ein Gemisch aus Isolongifolsäureanilid (Syst. Nr. 1610) und nicht rein erhaltenem Longifolsäureanilid (S., *Soc.* 123, 2657). — Silbersalz $AgC_{14}H_{21}O_2$. Flockiger Niederschlag (S., *Soc.* 123, 2653). — Kupfersalz, Calciumsalz, Bariumsalz und Bleisalz sind amorph und schwer löslich (S., *Soc.* 123, 2653).

Methylester $C_{15}H_{24}O_2 = C_{13}H_{21} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der Longifolsäure (SIMONSEN, *Soc.* 123, 2653). — Öl. Kp_{14}: 170—173°. Erstarrt nicht bei —15°.

2. ***Isolongifolsäure*** $C_{14}H_{22}O_2 = C_{13}H_{21} \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Oxydation von 100 g d-Longifolen (E II 5, 349) mit 298 g Natriumdichromat und 196 cm³ Schwefelsäure in 500 cm³ Eisessig + 700 cm³ Wasser, anfangs bei etwa 50°, dann auf dem Wasserbad (SIMONSEN, *Soc.* 123, 2644, 2654). Bildung aus Longifolsäure s. bei dieser. — Nadeln (aus Eisessig). F: 136° (S.). In organischen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als Longifolsäure (S.). $[\alpha]_{546,1}$: —12,7° (Alkohol; c = 14) (BRADFIELD, FRANCIS, S., *Soc.* 1934, 192).

Methylester $C_{15}H_{24}O_2 = C_{13}H_{21} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der Isolongifolsäure (SIMONSEN, *Soc.* 123, 2654). — Prismen (aus Methanol). F: 54° bis 55° (S.). $[\alpha]_{546,1}$: +5,9° (Methanol; c = 4,7) (BRADFIELD, FRANCIS, S., *Soc.* 1934, 192). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad Isolongifolol (E II 6, 108) (S.). Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge sehr langsam verseift (S.).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] beschreiben BRADFIELD, FRANCIS, SIMONSEN (*Soc.* 1934, 192) eine als α-Longifolsäure bezeichnete isomere Verbindung (F: 140—142°; labile Form, F: 121—122°; $[\alpha]_{546,1}$: —31° in Alkohol).

9. Carbonsäuren $C_{15}H_{24}O_2$.

Hinokisäure $C_{15}H_{24}O_2 = C_{14}H_{23}\cdot CO_2H$. *V.* Im äther. Öl der Blätter von Chamaecyparis obtusa Endl. (= Ch. obtusa Sieb. et Zucc.) (UCHIDA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 159 B; *C.* **1928** II, 1577; KAFUKU, NOZOE, HATA, *Bl. chem. Soc. Japan* **6**, 46; *C.* **1931** II, 3218). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 165—166° (U.; K., N., H.). Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (U.). — Gibt ein Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 119° (U.). — Silbersalz. Amorph (U.).

10. Carbonsäuren $C_{18}H_{30}O_2$.

1. ***12-[Δ²-Cyclopentenyl]-dodecen-(5)-carbonsäure-(1), Gorlisäure*** $C_{18}H_{30}O_2 = \begin{matrix} HC:CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot[CH_2]_6\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. COLE, CARDOSO, *Am. Soc.* **60** [1938], 612. — *V.* Als Glycerid im Öl der Samen von Oncoba echinata Oliver (Gorli-Öl) (ANDRÉ, JOUATTE, *Bl.* [4] **43**, 352, 357). — Flüssigkeit. Wird an der Luft gelblich (A., J.). D_{25}^{25}: 0,9436; n_D^{25}: 1,4782; $[\alpha]_D^{25}$: +60,7° (Co., CA.). — Lithiumsalz. Seifenartige Masse. F: 163° (Maquennescher Block; Zers.) (A., J.). Leicht löslich in siedendem Äther.

Amid $C_{18}H_{31}ON = C_{17}H_{29}\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Aceton). F: 95° (ANDRÉ, JOUATTE, *Bl.* [4] **43**, 359).

2. ***1-[2-Carboxy-hexahydrobenzyl]-dekahydronaphthalin, 2-[α-Dekalyl-methyl]-hexahydrobenzoesäure***, Perhydro-α-naphthylmethan-o-benzoesäure $C_{18}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in vier stereoisomeren Formen bei der Hydrierung von 2-[α-Naphthylmethyl]-benzoesäure oder besser von 2-α-Naphthoyl-benzoesäure bei Gegenwart von mit Sauerstoff beladenem Platinmohr in Eisessig; Trennung der Stereoisomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig und aus Petroläther (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 1426; WI., D.R.P. 325714; *C.* **1920** IV, 681; *Frdl.* **13**, 332).

```
                         CH2·HC<CH(CO2H)·CH2>CH2
                               CH2———————CH2
        CH2   H   CH         
   H2C<     >C<     >CH2
   H2C<     >C<     >CH2
        CH2   H   CH2
```

a) α-Säure. Prismen (aus Essigester). Triklin pedial (STEINMETZ, *B.* **54**, 1428). F: 129° (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 1426).

b) β-Säure. Tafeln (aus Essigester). Triklin pedial (STEINMETZ). F: 114° (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 1426).

c) γ-Säure. Nadeln (aus Essigester). Triklin pedial (STEINMETZ). F: 94° (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 1427).

d) δ-Säure. Sterische Einheitlichkeit fraglich. Mit Sirup durchsetzte Krystallaggregate. Schmilzt unscharf bei 82—84°; geht bei vorsichtigem Umkrystallisieren in einen zähen Sirup über (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 1427).

Alle 4 Stereoisomeren sind leicht löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff; Löslichkeit in Petroläther, Essigester und Eisessig (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 1427) siehe in der untenstehenden Tabelle. Sie lösen sich schwer in 7,5%iger Sodalösung; beim Erwärmen der Lösung scheiden sich die Natriumsalze als Öltropfen aus, die beim Abkühlen erstarren und beim Verdünnen wieder in Lösung gehen (WI., WA.-L., *B.* **54**, 1428). Emulgierungsvermögen von wäßr. Lösungen der Natriumsalze: WI., WA.-L., *B.* **54**, 1429. Über weitere Salze vgl. WI., WA.-L., *B.* **54**, 1429.

Löslichkeit der 4 Stereoisomeren (g in 100 g Lösungsmittel bei 20°).

	Petroläther (Kp: 30—45°)	Essigester	Eisessig
α-Säure · · · · · ·	2,4	4,4	ziemlich schwer
β-Säure · · · · · ·	10,6	9,8	„ „
γ-Säure · · · · · ·	32	28	3,3
δ-Säure · · · · · ·	sehr leicht	sehr leicht	14,3

[BAUMANN]

11. Carbonsäuren $C_{20}H_{34}O_2$.

1. ***1.12-Dimethyl-7-isopropyl-tetradekahydrophenanthren-carbonsäure-(1)*** $C_{20}H_{34}O_2$, Formel I.

a) ***Tetrahydroabietinsäure*** [1]) $C_{20}H_{34}O_2$. Formel I. Zur Konfiguration vgl. LOMBARD, *Bl.* [5] **13** [1946], 431. Zur Einheitlichkeit vgl. RUZICKA, KAUFMANN, *Helv.* **24** [1941], 1389. — *B.* Man hydriert Abietinsäure (F: 158°) in Gegenwart von Platin in Essigester unter Aktivierung des Katalysators mit Luft und hydriert das bei 143—145° schmelzende Reaktionsprodukt weiter in Gegenwart von Platin in Eisessig bei ca. 60° (RUZICKA, MEYER, *Helv.* **5**, 335; vgl. a. SUREDA, *An. Soc. españ.* **13** [1915], 179; *Soc.* **108** [1915], 493; MADINAVEITIA, *An. Soc. españ.* **20** [1922], 186; *Chem. Abstr.* **17** [1923], 288). Durch Hydrierung von Abietinsäure mit Platin in Eisessig bei 80° (R., MEY.). — Krystallpulver (aus Aceton). F: 167—169° (R., MEY). $[\alpha]_D$: +10° (Alkohol; p = 5) (R., MEY.).

Tetrahydroabietinsäure-äthylester $C_{22}H_{38}O_2 = C_{19}H_{33}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. $Kp_{0,4}$: 178—180°; D_4^{19}: 1,0001; n_D^{19}: 1,5002; $[\alpha]_D$: +14,3° (Alkohol; p = 1) (BALAŠ, *Chem. Abstr.* **23** [1929], 1645).

x-Dichlor-tetrahydroabietinsäure, Abietinsäure-dihydrochlorid, „Dichlordihydroabietinsäure" $C_{20}H_{32}O_2Cl_2 = C_{19}H_{31}Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Abietinsäure in Eisessig bei —10° (LEVY, *B.* **64** [1931], 2442; vgl. RAO, SIMONSEN, *Indian Forest Records* **11** [1925], 211; *Chem. Abstr.* **19** [1925], 2387; *Soc.* 128 I, 687). — Nadeln (aus Benzol oder Essigester). F: 205° (RAO, S.), 190,5° (korr.; Zers.) (HASSELSTROM, MCPHERSON, *Am. Soc.* **61** [1939], 2247), 190—192° (Zers.) (L.). $[\alpha]_D$: —10° (in Alkohol) (H., MCPH.). — Liefert beim Kochen mit Sodalösung „Oxyabietinsäure" $C_{20}H_{32}O_3$ (Syst. Nr. 1077) (RAO, S.). Beim Erhitzen mit Methanol entsteht Abietinsäure-monohydrochlorid (RAO, S.; vgl. L.).

x-Dibrom-tetrahydroabietinsäure, Abietinsäure-dihydrobromid, „Dibromdihydroabietinsäure" $C_{20}H_{32}O_2Br_2 = C_{19}H_{31}Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Abietinsäure mit Bromwasserstoff-Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (LEVY, *Z. anorg. Ch.* **81** [1913], 148; *B.* **64** [1931], 2442; RUZICKA, MEYER, *Helv.* **5**, 344; ROUIN, *Bl. Inst. Pin* **1928**, 167, 173; *C.* **1928** II, 2015; *Chem. Abstr.* **23** [1929], 603). — Läßt sich nicht unzersetzt umkrystallisieren. F: 175—176° (L., *B.* **64**, 2442), 178° (RU., M.). Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln (L.). — Bei längerer Einw. von siedender Salpetersäure wurden 1.3-Dimethyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3) (Syst. Nr. 1005) und 1.1-Dibrom-1-nitro-propan isoliert (L., *B.* **62**, 2503). Spaltet beim Erhitzen mit Chinolin im Wasserstoffstrom auf 240° Bromwasserstoff ab unter Bildung einer bei 150—151° schmelzenden linksdrehenden Säure und amorpher Produkte (RU., M.).

b) ***Tetrahydrolävopimarsäure*** $C_{20}H_{34}O_2$, Formel I. *B.* Durch Hydrierung von Dihydrolävopimarsäure in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig (RUZICKA, BACON, *Chem. and Ind.* **14** [1936], 546; *Helv.* **20** [1937], 1549). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 195—197° (R., B.). $[\alpha]_D$: +7° (Alkohol; p = 1—2) (R., B.). Gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung (R., B.).

Die von RUZICKA, BALAŠ, VILIM (*Helv.* **7**, 468) durch Hydrierung von Lävopimarsäure mit Platin erhaltenen Präparate enthielten noch Dihydrosäure (R., BACON, *Helv.* **20**, 1543).

Methylester $C_{21}H_{36}O_2 = C_{19}H_{33}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 76—77°; D_4^{21}: 0,9705; n_D^{21}: 1,4844; $[\alpha]_D$: +3° (Alkohol; p = 1,5) (RUZICKA, BACON, *Helv.* **20** [1937], 1550). F: 99°; $[\alpha]_D$: +13,5° (Methanol; p = 0,8) (BALAŠ, *Chem. Abstr.* **23** [1929], 1645).

Äthylester $C_{22}H_{38}O_2 = C_{19}H_{33}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. $Kp_{0,2}$: 168—170°; D_4^{19}: 1,0029; n_D^{19}: 1,5002; $[\alpha]_D$: +10,9° (Alkohol; p = 1,3) (BALAŠ, *Chem. Abstr.* **23** [1929], 1645).

I. [Strukturformel: H_3C, CO_2H, H_2C, C, H, C, CH_2, CH_2, H_2C, CH_2, C, CH, CH, CH_2, H_3C, H_2C, CH_2, $CH\cdot CH(CH_3)_2$]

II. [Strukturformel: H_3C, CO_2H, H_2C, C, H, C, CH_2, CH_2, H_2C, CH_2, C, CH, CH, CH_2, H_3C, H_2C, CH_2, C, CH_3, C_2H_5]

2. ***1.7.12-Trimethyl-7-äthyl-tetradekahydrophenanthren-carbonsäure-(1), Tetrahydrodextropimarsäure*** $C_{20}H_{34}O_2$, Formel II [2]). *B.* Bei der Hydrierung von Dextropimarsäure in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig, neben nicht isolierten Isomeren (RUZICKA, HUYSER, SEIDEL, *R.* **47**, 366). — Krystalle (aus Essigester). Rhombisch (NIEUWENKAMP). F: 236—237°. [AMMERLAHN]

---

[1]) Vgl. über Tetrahydroabietinsäuren noch RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* **6**, 670; R., BACON, *Helv.* **20** [1937], 1549; FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* **60** [1938], 167; FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* **60**, 924; LOMBARD, *C. r.* **208** [1939], 1322; *Bl.* [5] **11** [1944], 98, 526; *C.* **1945** I, 171; *Chem. Abstr.* **40** [1946], 2140.

[2]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* **70** [1948], 2081.

4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO_2H$ (H 92; E I 54).

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Im Irisöl (LANGLAIS, GOBY, *Bl.* [4] 35, 1310). In geringer Menge in Bordeauxwein (CHELLE, *Bl. Trav. Pharm. Bordeaux* 63, 14; *C.* 1926 I, 2631). Zum Vorkommen in der Rinde von Prunus serotina (H 93) vgl. noch PEACOCK, PEACOCK, *J. am. pharm. Assoc.* 12, 776; *C.* 1924 I, 346. Zum Benzoesäuregehalt von Preißelbeeren (E I 54) vgl. noch NELSON, *Am. Soc.* 49, 1301. — Über Vorkommen von Benzoesäure im Fruchtwasser des Rindes vgl. REINWEIN, HEINLEIN, *Z. Biol.* 81, 284; *C.* 1924 II, 1698. Vgl. a. biochemische Bildungsweisen, S. 74.

Chemische Bildungsweisen. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Cupren (E II 1, 220) mit siedender, ca. 50%iger Salpetersäure (KAUFMANN, SCHNEIDER, *B.* 55, 278, 280). Beim Leiten von Chlorbenzol oder 1.2-Dichlor-benzol und feuchtem Kohlenoxyd über auf Bimsstein aufgebrachte erhitzte Metallkatalysatoren (DIETERLE, ESCHENBACH, *Ar.* 1927, 192, 193). Entsteht analog der Bildung aus Brombenzol, Kupfer(I)-cyanid und Kaliumcyanid (ROSENMUND, STRUCK, *B.* 52, 1751; E I 54) auch bei Anwendung von Chlorbenzol (R., D.R.P. 327049; *C.* 1921 II, 73; *Frdl.* 13, 270). Neben anderen Produkten beim Schütteln von Natriumphenyl (bzw. Brombenzol und Natrium) in Benzol mit Kohlenoxyd (SCHLUBACH, GOES, *B.* 55, 2898). Zur Bildung aus Phenylmagnesiumhalogeniden und Kohlendioxyd (H 94) vgl. GILMAN, PARKER, *Am. Soc.* 46, 2822; IWANOW, *Bl.* [4] 37, 294. Benzoesäure entsteht auch bei der Einw. von Kohlendioxyd auf das aus 1.2-Dijod-benzol und Magnesium in Äther oder Äther + Benzol erhältliche Magnesiumderivat (BRUHAT, THOMAS, *C. r.* 183, 297).

Neben anderen Produkten bei mehrmonatiger Sonnenbestrahlung von Toluol an der Luft in Gegenwart von Anthrachinon oder 2-Methyl-anthrachinon, auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Acetanhydrid (ECKERT, *B.* 58, 314, 316; D.R.P. 383030; *Frdl.* 14, 442; vgl. JOHN, *B.* 58, 1564; SUDBOROUGH, WATSON, NARAYANAN, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 3, 7; *C.* 1926 I, 19) und bei längerer Belichtung eines Gemisches von Toluol, Fenchon und Wasser in Sauerstoffatmosphäre (SCAGLIARINI, SALADINI, *G.* 53, 136). Neben Benzaldehyd und anderen Verbindungen beim Erhitzen von Toluol mit Luft in Gegenwart von Sodalösung auf 210—260° in einem Eisenautoklaven (SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 4, 323; *C.* 1921 I, 537). Beim Leiten von Toluoldampf und Luft über granuliertes Zinnvanadat bei 290° (MAXTED, *J. Soc. chem. Ind.* 47, 102 T; *C.* 1928 I, 3029). Neben Benzaldehyd beim Leiten von Toluoldampf und Luft über einen Katalysator aus Zinkoxyd und Chromsäure bei 450—500° (BASF, D.R.P. 415686; *C.* 1925 II, 1802; *Frdl.* 15, 355), über einen Katalysator aus Oxyden des Zinks, Vanadiums und Mangans bei ca. 375° (I. G. Farbenind., D.R.P. 441433; *C.* 1927 I, 2137; *Frdl.* 15, 354), über einen Bimsstein-Kupfermolybdat-Uranmolybdat-Katalysator bei 400—500° (I. G. Farbenind., D.R.P. 446912; *C.* 1927 II, 1306; *Frdl.* 15, 390) oder über Kieselsäure-Gel bei 400° (I. G. Farbenind., D.R.P. 520828; *C.* 1931 I, 3287; *Frdl.* 16, 3011). Entsteht ferner neben Benzaldehyd und anderen Verbindungen beim Leiten von Toluoldampf und Luft über Vanadiumpentoxyd bei 410° (BARRETT Co., D. R. P. 475808; *Frdl.* 16, 674) oder über mit Vanadiumpentoxyd überzogenes Aluminium bei 400° (BOWEN, NASH, *Nature* 120, 621; *J. Inst. Petr. Technol.* 14, 112; *C.* 1928 I, 345, 2220; vgl. a. DOWNS, *J. Soc. chem. Ind.* 46 [1927], 385 T; SCHORIGIN, KISBER, SMOLJANKOWA, *Z. prikl. Chim.* 2, 152; *C.* 1929 II, 730). Entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei 3-monatiger Einw. von reinem Stickstofftetroxyd auf Toluol im Dunkeln unter Luftausschluß (BASS, JOHNSON, *Am. Soc.* 46, 459), neben anderen Produkten bei längerer Einw. von technischem Stickstofftetroxyd auf Toluol im Dunkeln bei 12—16° unter Ausschluß von Feuchtigkeit (SCHAARSCHMIDT, *Z. ang. Ch.* 36, 535; SCH., SMOLLA, *B.* 57, 35, 39). Zur Bildung bei längerem Kochen von Toluol mit Salpetersäure (H 94; E I 54) vgl. ASKENASY, ELÖD, *A.* 461, 116; Benzoesäure entsteht als Hauptprodukt bei 15—20 Min. langem Erhitzen von Toluol mit 22,5%iger Salpetersäure unter 15 Atm. Sauerstoffdruck auf 180—185° in Gegenwart oder Abwesenheit von Vanadiumpentoxyd (A., E., *A.* 461, 117). Benzoesäure entsteht in guter Ausbeute bei der Oxydation von Toluol mit heißer verdünnter Chromschwefelsäure (vgl. H 94; E I 54) in Gegenwart von Kieselgur (EICHWALD, HARDT, D. R. P. 360528; *C.* 1923 II, 407; *Frdl.* 14, 439) oder mit Chromschwefelsäure bei 20—70°, auch in Gegenwart von Natriumchlorid, Eisen(II)-sulfat, Mangan(II)-sulfat oder Nickelsulfat sowie bei Bestrahlung mit Bogenlicht (MAGIDSON, MAXIMOW, *Ž. chim. Promyšl.* 5, 1102; *C.* 1929 II, 1659) und beim Behandeln von Toluol mit Natriumhypochlorit und etwas Kaliumpermanganat in warmer alkalischer Lösung (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 377990; *C.* 1924 I, 1101; *Frdl.* 14, 441). Neben 2-Nitro-toluol und sehr geringen Mengen Oxalsäure bei der Belichtung einer Lösung von Chlorpikrin in Toluol (PIUTTI, BADOLATO, *R. A. L.* [5] 33 I, 477).

Neben überwiegenden Mengen Benzaldehyd beim Leiten von Benzylchlorid, Wasserdampf und Luft über mit Vanadiumpentoxyd imprägnierten Bimsstein bei 360—380° (SCHORIGIN, KISBER, SMOLJANKOWA, *Ž. prikl. Chim.* **2**, 150; *C.* **1929** II, 730). Kupferbenzoat entsteht beim Kochen von Benzylidenchlorid mit Kupfer und wenig Sodalösung (BERNOULLI, SCHAAF, *Helv.* **5**, 726; vgl. MOHLER, *Helv.* 8, 750, 754).

Beim Leiten von Äthylbenzol mit Luft über Zinnvanadat bei 280° (MAXTED, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 102 T; *C.* **1928** I, 3029). Bildung aus Dibenzyl s. S. 74; aus Naphthalin s. S. 74.

In geringer Menge neben Toluol und Benzaldehyd beim Leiten von Benzylalkohol über Kupfer bei 230°; bei 330° wird etwas mehr Benzoesäure erhalten (HARA, *Mem. Coll Sci. Kyoto* [A] **9**, 409; *C.* **1926** II, 2658). Beim Belichten von Benzylalkohol in Gegenwart von Anthrachinon an der Luft (ECKERT, D.R.P. 383030; *Frdl.* **14**, 442). Beim Leiten von Benzylalkohol und Luft über Zinnvanadat bei ca. 290° (MAXTED, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 103 T; *C.* **1928** I, 3029). Neben je nach den Bedingungen wechselnden Mengen Benzaldehyd beim Leiten von Benzylalkohol und Luft über Kieselsäure-Gel bei 400° (I. G. Farbenind., D.R.P. 520828; *C.* **1931** I, 3287; *Frdl.* **16**, 3011) oder über Vanadiumpentoxyd-Bimsstein bei 400—480° (SCHORIGIN, KISBER, SMOLJANKOWA, *Ž. prikl. Chim.* **2**, 150; *C.* **1929** II, 730), bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf Benzylalkohol in Chloroform (BASS, JOHNSON, *Am. Soc.* **46**, 460) und bei der elektrolytischen Oxydation von Benzylalkohol an Bleidioxyd-Anoden in 0,5—2 n-Schwefelsäure oder an Platinanoden in 2n-Natronlauge oder Sodalösung (KOIDZUMI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 385, 388; *C.* **1928** II, 2331). Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Nitrobenzol und Natriumhydroxyd oder Natronlauge auf 138—140° (SMITH, LYONS, *Am. Soc.* **48**, 3166) und beim Kochen von Natriumbenzylat mit Nitrobenzol in Benzol (SUTER, DAINS, *Am. Soc.* **50**, 2735). Natriumbenzoat entsteht neben Dibenzyläther und Toluol bei 45-stdg. Erhitzen einer Lösung von 2 g Natrium in 30 cm^3 Benzylalkohol auf 150° unter Luftausschluß (LACHMAN, *Am. Soc.* **45**, 2359). Über Bildung von Benzoesäure bei der Oxydation von Benzylalkohol mit Luft in siedendem Cumol oder dergleichen in Gegenwart von Kupfer, Nickel oder anderen Katalysatoren und Zusätzen wie Chinolin oder Nitrobenzol oder Gemischen beider vgl. ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 1094, 1097. — Bildung aus Hydrobenzoin s. S. 74.

Neben überwiegenden Mengen Benzylbenzoat beim Erhitzen von Benzaldehyd im Rohr auf 350—370° (HURD, BENNETT, *Am. Soc.* **51**, 1199; vgl. LACHMAN, *Am. Soc.* **46**, 720). Über den Reaktionsmechanismus der Bildung bei der Autoxydation von Benzaldehyd (E I 7, 114 bis 115; H 9, 94) und den Einfluß der Reaktionsbedingungen und verschiedener Zusätze auf diese Reaktion vgl. die Angaben bei Benzaldehyd, E II 7, 148—150. Benzoesäure entsteht beim Leiten von Benzaldehyd und Luft über Zinnvanadat bei ca. 300° (MAXTED, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 103 T; *C.* **1928** I, 3029). Über Bildung bei der elektrolytischen Oxydation von Benzaldehyd an Platinanoden vgl. FICHTER, UHL, *Helv.* **3**, 23; an Silberanoden vgl. E. MÜLLER, *A.* **420**, 252. Benzoesäure entsteht ferner aus Benzaldehyd beim Schütteln mit Jod und Kalilauge (WINDAUS, SCHIELE, *B.* **56**, 846), bei der Einw. von Stickstofftetroxyd im Dunkeln oder im Sonnenlicht (BASS, JOHNSON, *Am. Soc.* **46**, 460) und beim Erhitzen mit Natriumamid in Toluol, neben Benzylalkohol (KASIWAGI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 67; *C.* **1926** II, 205). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Dibenzalperoxydhydrat (E II 7, 161) und Wasser auf 95° (neben anderen Produkten) oder mit Dibenzaldiperoxyd (Syst. Nr. 3008) und Wasser auf 130—140° in Kohlendioxyd-Atmosphäre; in geringeren Mengen bildet sich Benzoesäure auch beim Erhitzen von Dibenzaldiperoxyd mit Wasser ohne Zusatz von Benzaldehyd (FICHTER, UHL, *Helv.* **3**, 37). Verbindungen von Kupfer(II)-benzoat mit Benzaldehyd oder Pyridin (S. 84, 85) bilden sich bei der Einw. von in Toluol, Pyridin und anderen Lösungsmitteln gelöstem Benzaldehyd auf Kupfer unter Luftzutritt (BERNOULLI, SCHAAF, *Helv.* **5**, 721; SCHAAF, *Z. anorg. Ch.* **126**, 240; *Helv.* **6**, 537; vgl. MOHLER, *Helv.* 8, 750, 754; BRIGGS, SAENGER, WARDLAW, *Soc.* **1931**, 2552) und bei der Einw. von mit Toluol verdünntem Benzaldehyd auf Kupfer(II)-oxyd und Kupfer(II)-sulfid bei 60° (BE., SCH., *Helv.* **5**, 726). Über Bildung weiterer Benzoate durch Einw. von Benzaldehyd und Luft auf Metalle vgl. BE., SCH., *Helv.* **5**, 729.

Beim Kochen von ω.ω.ω-Trichlor-acetophenon mit Natronlauge (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] **123**, 319). Bildung aus Benzil und Benzoin s. S. 74; aus Dianthrachinonyl-(1.1′) s. S. 74.

Benzoesäure entsteht bei der Einw. von überschüssigem 30%igem Wasserstoffperoxyd auf Benzamid in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid in Wasser oder Alkohol (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **52** I, 108). Aus Benzamid und aus Benzonitril beim Erhitzen mit 100%iger Phosphorsäure auf 155—160° (BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 603). Beim Leiten von Benzonitril und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° (MAILHE, *C. r.* **171**, 246; *Bl.* [4] **27**, 754). Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von Phenylessigsäure oder Benzylcyanid in 1n-Schwefelsäure an Bleidioxyd- oder Platin-Anoden (FICHTER, GRISARD, *Helv.* **4**, 939, 940). Bei der Einw. von ozonisiertem Sauerstoff auf Tribenzylamin in Chloroform oder Hexan (STRECKER, BALTES, *B.* **54**, 2708).

Neben Benzaldehyd beim Erhitzen von Dibenzyl im Luftstrom auf 150—284° (Carbide & Carbon Chemicals Corp., D.R.P. 430959; *Frdl.* **15**, 388). Bei der Belichtung von Dibenzyl,

Hydrobenzoin, Benzil oder Benzoin in Gegenwart von Anthrachinon in Eisessig an der Luft (ECKERT, *B.* 58, 316; D.R.P. 383030; *Frdl.* 14, 442). Entsteht bei der Bestrahlung wäßrig-alkoholischer Lösungen von Benzil mit ultraviolettem Licht, besonders bei Luftzutritt (PORTER, RAMSPERGER, STEEL, *Am. Soc.* 45, 1829). Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Benzil in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (WEITZ, SCHEFFER, *B.* 54, 2332; vgl. WEISSBERGER, MAINZ, STRASSER, *B.* 62, 1945 Anm. 16). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzoin für sich auf ca. 300° oder mit Kaliumcyanid auf 160—165° im Rohr oder beim Kochen von Benzoin mit überschüssigem Natriumcyanid in Alkohol (LACHMAN, *Am. Soc.* 46, 717, 718, 721). Neben Benzil beim Schütteln alkoholisch-alkalischer Lösungen von Benzoin mit Luft bis zum Verschwinden der anfänglich auftretenden violetten Färbung (WEISS., M., ST., *B.* 62, 1943; CORSON, MC ALLISTER, *Am. Soc.* 51, 2823). Beim Erhitzen von Benzoinnatrium mit Nitrobenzol in Toluol auf 110° (LYONS, PLEASANT, *B.* 62, 1726). Kupfer(II)-benzoat entsteht in Form einer Verbindung mit Pyridin bei der Einw. von Benzoin und siedendem Pyridin auf Kupfer unter Luftzutritt (MOHLER, *Helv.* 8, 740, 756).

Neben Phthalsäure bei der Belichtung einer Lösung von Naphthalin in Chlorpikrin (PIUTTI, BADOLATO, *R. A. L.* [5] 33 I, 477). Neben Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3′) beim Schmelzen von Dianthrachinonyl-(1.1′) mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser bei 200° (ECKERT, *B.* 58, 321). Man leitet Phthalsäureanhydrid und Wasserdampf oder durch katalytische Oxydation von Naphthalin hergestellte, Phthalsäureanhydrid und Wasserdampf enthaltende Gasgemische bei 330—400° über Calciumcarbonat, Aluminiumoxyd-Bimsstein, aktiviertes Eisenoxyd, Kieselsäuregel oder Zinkoxyd (I. G. Farbenind., D.R.P. 445565; *C.* 1927 II, 868; *Frdl.* 15, 396). Als Hauptprodukt beim Erhitzen von Phthalsäure mit Wasser auf 300—350°, von saurem Natriumphthalat mit Wasser auf 300° oder von Zinkphthalat mit Wasser auf 300° in Kupfer- oder Eisen-Autoklaven; wird auch aus Kupferphthalat unter analogen Bedingungen in beträchtlichen Mengen erhalten (F. FISCHER, SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 309; *C.* 1922 III, 1187; SCHRADER, WOLTER, *Abh. Kenntnis Kohle* 6, 92—97; *C.* 1924 I, 2424).

Bildung aus Tribenzylamin s. S. 73; aus Phenylmagnesiumhalogeniden und aus Natriumphenyl s. S. 72; aus Dibenzaldiperoxyd s. S. 73.

Beim Kochen des in Aconitum Napellus L. und Aconitum Stoerckianum Rchb. vorkommenden Alkaloids Neopellin mit alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Kalilauge (SCHULZE, BERGER, *Ar.* 1924, 561; 1927, 540). Geringe Mengen Benzoesäure bilden sich beim Erhitzen von Humin (aus Rohrzucker), Lignin oder Braunkohle mit Wasser auf 400° unter Druck (FISCHER, SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 206, 208; *C.* 1922 IV, 1064) und beim Erhitzen von Braunkohle oder Steinkohle mit Sodalösung oder Barytwasser auf 200—250° unter Sauerstoffdruck (F., SCH., TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 208, 255, 281, 291, 325; *C.* 1922 IV, 1064, 1065, 1066; vgl. a. F., *Abh. Kenntnis Kohle* 7, 262; *C.* 1926 II, 1480).

Biochemische Bildungsweisen. Benzoesäure entsteht neben Benzylalkohol bei der Einw. von Hefe auf Benzaldehyd in 1%iger Natriumdicarbonat-Lösung (KUMAGAWA, *Bio. Z.* 123, 230) und bei der Einw. von Bact. ascendens oder Bact. xylinum auf Benzaldehyd in Wasser bzw. physiologischer Kochsalz-Lösung bei Luftabschluß und Zusatz von Calciumcarbonat (MOLINARI, *Bio. Z.* 216, 210). In geringer Menge bei der Einw. von Endomyces vernalis auf Benzaldehyd (HAEHN, KINTTOF, *Wschr. Brau.* 42 [1925], 219). Bildung durch enzymatische Spaltung von Hippursäure s. S. 175. Geringe Mengen Benzoesäure finden sich im Hundeharn nach subcutaner Verabreichung von Benzylcyanid (ADELINE, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 70, 466). Benzoesäure findet sich neben Hippursäure im Harn von Hunden und Katzen nach subcutaner Injektion von α-Methyl-trans-zimtsäure (F: 74° und 82°) oder von α-Methyl-hydrozimtsäure (KAY, RAPER, *Biochem. J.* 18, 155, 157). Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Oidium lactis auf dl-α-Amino-phenylessigsäure, auf d(—)-Mandelsäure + Harnstoff und auf Phenylglyoxylsäure + Harnstoff (CHIKANO, KITANO, *H.* 164, 220, 222, 224).

Darst. Technische Darstellung durch katalytische Decarboxylierung von Phthalsäureanhydrid s. oben; als Katalysator dient z. B. Zinkoxyd + Aluminiumoxyd auf Bimsstein (GREENE, HEYMAN, *Am. Perfumer* 49 [1947], 33; *Chem. Abstr.* 41 [1947], 3445) oder Zinkoxyd auf einem indifferenten Träger bei ca. 450° (R. E. KIRK, D. F. OTHMER, Encyclopedia of chemical technology Bd. II [New York 1948], 463). Technische Darstellung von chlorfreier Benzoesäure durch Schmelzen von Natriumbenzolsulfonat mit Natriumcyanid und Verseifen des entstandenen Benzonitrils: MCKEE, STRAUSS, *Chem. met. Eng.* 24, 641, 697, 701; *C.* 1922 II, 442. Gewinnung aus den durch Verseifen von benzonitrilhaltigen Teerölen erhaltenen Benzoatlaugen (vgl. H 95): Rütgerswerke, KAHL, D.R.P. 408514; *C.* 1925 I, 1809; *Frdl.* 14, 444. — Reinigung durch Sublimation: PHILLIPS, GIBBS, *J. ind. eng. Chem.* 12, 277; *C.* 1921 I, 212; MCKEE, A. P. 1489707; *C.* 1925 I, 900. Entfernung von Chlor aus technischer Benzoesäure durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Kupfer(II)-chlorid und Ammoniak auf 200°: Dow Chemical Co., A. P. 1601509; *C.* 1927 II, 1899. Trennung von Phthalsäure durch Extraktion mit Benzol: SELDEN Co., A. P. 1685634; *C.* 1929 I, 807; durch

Destillation mit überhitztem Wasserdampf: SELDEN Co., A.P. 1686913; *C.* **1929** I, 1743; mit Benzol- oder Toluol-Dampf: SELDEN Co., A.P. 1694124; *C.* **1929** I, 1743.

Physikalische Eigenschaften.

Mechanische und thermische Eigenschaften. Röntgenographische Untersuchungen an Benzoesäure-Krystallen: BRAGG, *Soc.* **121**, 2777; *Pr. phys. Soc. London* **34**, 33; *C.* **1924** II, 1155; HERZOG, *Phys. Z.* **27** [1926], 379; an Benzoesäure-Krystallen und an geschmolzener Benzoesäure: HERZOG, JANCKE, *Z. Phys.* **45**, 195; *C.* **1928** I, 639; Dimensionen der Elementarzelle: a = 5,44, b = 5,18, c = 21,8 Å; β = 97° 5′; n = 4 (BRAGG, *C.* **1924** II, 1155). Periodische Krystallisation aus einem Gemisch aus je 1 Vol. Alkohol und Schwefelsäure: HEDGES, MYERS, *Soc.* **127**, 2432. Härte: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* **102**, 330.

F: 122,45° (korr.) (TIMMERMANS, BURRIEL, *Chim. et Ind.* **25** Sonder-Nr. 3 bis, 196; *C.* **1931** II, 875), 122,30° (korr.) (JESSUP, GREEN, *Bur. Stand. J. Res.* **13** [1934], 483), 122,38° (SCHWAB, WICHERS, *Bur. Stand. J. Res.* **34** [1945], 333—372; *Chem. Abstr.* **39** [1945], 4000). Über das Zusammenbacken von gepulverter Benzoesäure vgl. TAMMANN, *Z. anorg. Ch.* **157**, 325; GARRE, *Z. anorg. Ch.* **163**, 48. Tripelpunkt: 122,36° (SCHW., WI.). Kp_{760}: 250,0° (korr.) (TIM., BUR.; vgl. a. LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 [1928], 118, 120; 49 [1929], 22, 24). Dampfdruck von fester Benzoesäure zwischen 60,1° (0,0527 mm) und 121° (5,83 mm) und von flüssiger Benzoesäure zwischen 128,6° (8,4 mm) und 247° (718,1 mm): KLOSKY, WOO, FLANIGAN, *Am. Soc.* **49**, 1281, 1283. Flüchtigkeit bei 40° und 70°: LERRIGO, *Analyst* **51**, 406; *C.* **1926** II, 2618.

Molekularwärme von fester Benzoesäure zwischen 25° (37,1 cal) und dem Schmelzpunkt (42,9 cal) und von flüssiger Benzoesäure zwischen dem Schmelzpunkt (63,2 cal) und 200°: ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* 48, 1283, 1286. Schmelzwärme: 4140 cal/Mol (A., L., J.). Verbrennungswärme [1]) bei konstantem Volumen bei 20°: 6320 cal_{18}/g (im Vakuum gewogen; 1 cal_{18} = 4,181$_5$ int. j) (RICHARDS, DAVIS, *Am. Soc.* **42**, 1614). Temperaturkoeffizient der Verbrennungswärme von Benzoesäure: —0,038‰/Grad (VERKADE, *R.* **44**, 801). Zur Verbrennungswärme der Benzoesäure und zur Anwendung von Benzoesäure als Urstoff für die Eichung von Calorimetern vgl. noch z. B. VERKADE, *C.* **1922** IV, 1001; V., COOPS, HARTMAN, *R.* **41**, 241; V., *R.* **42**, 105; V., COOPS, *Ph. Ch.* **118**, 123; SWIETOSLAWSKI, *J. Chim. phys.* **22**, 583; BERNER, *Soc.* **127**, 2747; V., *Ph. Ch.* **123**, 275; B., *Soc.* **1927**, 338; MARICQ, BECKERS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 1—32; *C.* **1928** I, 1892; ROTH, *Ph. Ch.* **136**, 319; V., COOPS, *R.* **47**, 608; V., *C.* **1929** I, 776; ROTH, *Z. El. Ch.* 38 [1932], 97; **45** [1939], 340.

Optische und elektrische Eigenschaften. Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Lösungen in Hexan: CASTILLE, KLINGSTEDT, *C. r.* **176**, 749, 750; CA., RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 634; *C.* **1928** II, 622; von Lösungen in Wasser: KEPIANKA, MARCHLEWSKI, *Bl.* [4] **35**, 1614; **39**, 1380; *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 87; *C.* **1926** II, 336; GHOSH, BISVAS, *Z. El. Ch.* **30**, 101; LÓPEZ, *C.* **1927** I, 1580; DAHM, *J. opt. Soc. Am.* **15**, 272; *C.* **1928** I, 1682; RIEGEL, BUCHWALD, *Am. Soc.* **51**, 488, 490; von Lösungen in Wasser und in Natronlauge: STENSTRÖM, REINHARD, *J. phys. Chem.* **29**, 1480; in verd. Salzsäure und Natronlauge und in Phosphat- und Borat-Pufferlösungen: VLÈS, GEX, *C. r.* **180**, 1344. Feste Benzoesäure fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung (λ = 365 mμ) schwach blau (BAYLE, FABRE, *C. r.* **178**, 634; *Bl.* [4] **37**, 108; vgl. a. VORLÄNDER, DAEHN, *B.* **62**, 548). Luminescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: DE BEAUJEU, *J. Phys. Rad.* [6] **4**, 262; *C.* **1924** I, 134; vgl. a. NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2001. Intensität und Polarisationsgrad des Streulichts bei der Lichtstreuung in Benzoesäure-Dampf: RAMANATHAN, SRINIVASAN, *Pr. indian Assoc. Cult. Sci.* **9**, 206; *C.* **1926** II, 1930. Beugung von Röntgenstrahlen an fester und geschmolzener Benzoesäure s. o.

Dipolmoment μ: 1,0 D (verd. Lösung; Benzol) (WILLIAMS, ALLGEIER, *Am. Soc.* **49**, 2420; WI., *Phys. Z.* **29** [1928], 178). Elektrische Leitfähigkeit von fester und geschmolzener Benzoesäure zwischen 10° und 154,5°: RABINOWITSCH, *Ph. Ch.* **119**, 72; Ж. **58**, 233.

Eigenschaften von Benzoesäure enthaltenden Gemischen.

Mechanische und thermische Eigenschaften.

Zur gegenseitigen Löslichkeit von Benzoesäure und Wasser (ALEXEJEW, *Ann. Phys.* [N. F.] **28**, 309, 332; H 96) vgl. noch SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* **119**, 985, 988. Mischbarkeit mit Wasser bei Drucken zwischen 5 und 200 kg/cm²: TIMMERMANS, *J. Chim. phys.* **20**, 506. Löslichkeit von Benzoesäure in Wasser bei 20°: 2,865 g in 1000 g Lösungsmittel (FREUNDLICH,

---

[1]) Die Neubestimmung von JESSUP, GREEN (*Bur. Stand. J. Res.* **13** [1934], 469) ergab bei 25° 26419 int. j = 6315,4 cal/g (im Vakuum gewogen; 1 cal = 4,1833 int. j; 1 cal_{15} = 4,184$_2$ int. j) (vgl. a. COOPS, Mitarb., *R.* **66** [1947], 128). Später fanden JESSUP (*Bur. Stand. J. Res.* **29** [1942], 247; *Chem. Abstr.* **37** [1943], 824) 26428,4 int. j, PROSEN, ROSSINI (*Bur. Stand. J. Res.* **33** [1944], 445) 26429,3 int. j = 6317,8 cal/g. Zur Umrechnung von Joule in Kalorien vgl. E. SCHMIDT, *Naturwiss.* **34** [1947], 95; ROSSINI, *Chem. Reviews* 18 [1936], 241; E. F. MÜLLER, ROSSINI, *Am. J. Physics* **12** [1944], 1.

SLOTTMAN, *Bio. Z.* 188, 103); bei 20°: 2,89, bei 30°: 4,08, bei 40°: 5,55 g in 1 l Lösung (GAPON, Ж. 61, 373, 374; *C.* 1929 II, 1886); bei 23,5°: 3,2 g in 1 l Lösung (SCHILOW, LEPIN, *Ph. Ch.* 101, 362); bei 25°: 0,0276 (KENDALL, ANDREWS, *Am. Soc.* 43, 1552), 0,0278 (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* 155, 252; *Ph. Ch.* 127, 244), 0,02793 Mol in 1 l Lösung (RØRDAM, zit. bei RANDALL, FAILEY, *Am. Soc.* 49, 2679). Kritische Lösungstemperatur des binären Systems mit Wasser: 118,5° (TIMMERMANS), 115,5° (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 988); der ternären Systeme aus Benzoesäure, Wasser und Phenol, Salicylsäure oder Anilin: BOUTARIC, CORBET, *C. r.* 179, 1320. Geschwindigkeit der Auflösung in Wasser bei 20°, 30° und 40°: GAPON. Ultramikroskopische Untersuchung der gesättigten wäßrigen Lösung: TRAUBE, KLEIN, *Koll.-Z.* 29, 238; *C.* 1922 I, 233; der Auflösung in Wasser: TRAUBE, v. BEHREN, *Ph. Ch.* [A] 138, 91.

Löslichkeit in Salzsäure und Salpetersäure verschiedener Konzentration bei 25°: KENDALL, ANDREWS, *Am. Soc.* 43, 1552; in Salzsäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration und in wäßr. Pikrinsäure-Lösung bei 25°: DRUCKER, *M.* 53/54, 63; in wäßr. Lösungen von Natriumchlorid bei 18°: LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 247; von Natriumchlorid und Kaliumchlorid bei 20°: GÜNTELBERG, SCHIÖDT, *Ph. Ch.* 135, 439, 440; von Magnesiumsulfat bei 25°: RØRDAM, zit. bei RANDALL, FAILEY, *Am. Soc.* 49, 2679; in wäßr. Lösungen von Natriumsalzen verschiedener Carbonsäuren: LA., *Z. anorg. Ch.* 155, 252; *Ph. Ch.* 127, 244, 247; von Natriumbenzolsulfonat und ähnlichen Salzen: FREUNDLICH, SLOTTMAN, *Bio. Z.* 188, 103; von Propionsäure-diäthylamid: C. H. BOEHRINGER Sohn, D.R.P. 403508; *C.* 1925 I, 1345; *Frdl.* 14, 1473. — Benzoesäure ist sehr leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd; die gesättigte Lösung in flüssigem Ammoniak enthält 46 Gew.-% Benzoesäure (DE CARLI, *G.* 57, 351).

Benzoesäure löst sich bei Zimmertemperatur in 31,1 Tln. Tetrachlorkohlenstoff (SCHOWALTER, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* 38, 189; *C.* 1920 II, 91). Leicht löslich in Tetrachloräthylen (WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29 [1927], Nr. 23, S. 6). Löslichkeit (g in 1000 g Lösung) in Benzol zwischen 6,5° (49,2) und 103° (805): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* 119, 985, 989; in Benzol zwischen 4,3° (51) und 110° (889) und in Toluol zwischen 0° (44,4) und 110° (868): CHIPMAN, *Am. Soc.* 46, 2446; in trockenem und in mit Wasser gesättigtem Benzol bei 25°: v. SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 131, 180. 1000 g p-Cymol lösen bei 25° 65,0—65,5 g Benzoesäure (WHEELER, *Am. Soc.* 42, 1845). Löslichkeit in Äther bei 23,5°: 216 g in 1 l Lösung (SCHILOW, LEPIN, *Ph. Ch.* 101, 362); in Äther bei 0°: 233, bei 25°: 408 g in 1000 g Lösungsmittel, in Aceton bei 0°: 325, bei 25°: 508 g in 1000 g Lösungsmittel (CARROLL, ROLLEFSON, MATTHEWS, *Am. Soc.* 47, 1790); in Dioxan bei 25°: 3,12 Mol/l (HERZ, LORENTZ, *Ph. Ch.* [A] 140, 421). Löslichkeit in Aceton, Acetophenon, Phenol, Nitrobenzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff zwischen 0° und 100°: MORTIMER, *Am. Soc.* 45, 635. Löslichkeit in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 25°: GREGG-WILSON, WRIGHT, *Soc.* 1928, 3112; bei 20° und 30°: WRIGHT, *Soc.* 1927, 1337; in Dioxan-Wasser-Gemischen bei 25°: HERZ, LORENTZ, *Ph. Ch.* [A] 140, 421. Löslichkeit in fetten Ölen: VERKADE, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] 52, 279; *C.* 1921 I, 183.

H 96, Z. 11 v. u. statt „60 Tle." lies „100 Tle".

Verteilung von Benzoesäure zwischen Wasser und Chloroform: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 227; SM., WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1967; WARTH, DAS GUPTA, *Biochem. J.* 22, 622; zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff: KLEIN, *Roczniki Chem.* 5, 105; *C.* 1926 II, 2870; zwischen Wasser und Benzol: SCHILOW, LEPIN, *Ph. Ch.* 101, 368; SMITH, *J. phys. Chem.* 26, 268; v. SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 131, 180; WILCKEN, *Phil. Mag.* [7] 2, 287; *C.* 1926 II, 1236; zwischen Wasser oder wäßr. Natronlauge und Benzol: MURRAY, *J. biol. Chem.* 56, 582; zwischen Wasser oder wäßr. Salzlösungen und Benzol: HERZ, STANNER, *Ph. Ch.* 128, 406; zwischen verd. Schwefelsäure und Benzol: GROSSFELD, *Z. Unters. Lebensm.* 53 [1927], 471. Verteilung zwischen Wasser und Toluol: SCHILOW, LEPIN, *Ph. Ch.* 101, 369; SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1956; zwischen Wasser oder salzsaurer Natriumchlorid-Lösung und Toluol: WARTH, DAS GUPTA, *Biochem. J.* 22, 622; zwischen Wasser und Xylol: SCH., L.; SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 220; zwischen Wasser und Äther: FRESENIUS, GRÜNHUT, *Fr.* 60, 356; SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 619; GROSSFELD, *Z. Unters. Lebensm.* 53 [1927], 470; BAYO, *Ar.* 1929, 673; zwischen Wasser und Benzin, Äther, Diisoamyläther, Anisol oder Phenetol: SCHILOW, LEPIN, *Ph. Ch.* 101, 362, 364, 370, 371; zwischen Wasser, 1%iger Salzsäure oder salzsaurer Natriumchlorid-Lösung und Petroleum: WARTH, DAS GUPTA, *Biochem. J.* 22, 622, 623. Verteilung des Benzoat-Ions zwischen Wasser und Alkohol bei 25° (aus EMK-Messungen berechnet): BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* 127, 362. Benzoesäure wird der Aceton-Lösung durch Glycerin nicht entzogen (SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 729).

Kryoskopisches Verhalten in Benzol: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] 8 [1914], 1161; *C.* 1925 I, 1557; PETTERSON, RODEBUSH, *J. phys. Chem.* 32, 715; in feuchtem Nitrobenzol: BROWN, BURY, *J. phys. Chem.* 30, 699; in Alkohol + Benzol: WRIGHT, *Soc.* 127, 2337; in Campher: HANTZSCH, *B.* 58, 684; in Malonitril: SCHENCK, FINKEN, *A.* 462, 281; in p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] 143, 370. Erniedrigung des Umwandlungspunktes der Verbindung $3(CH_3)_2CO + NaI$ durch Benzoesäure: OSAKA, *Bl. chem. Soc. Japan* 3, 294; *C.* 1928 II, 2443; 1929 I, 978. — Thermische Analyse des binären Systems mit

Schwefel: KRUYT, *Ph. Ch.* **67** [1909], 329; HAMMICK, HOLT, *Soc.* **1927**, 494; mit Anilin: KREMANN, WEBER, ZECHNER, *M.* **46**, 203. Thermische Analyse von binären Systemen, die Eutektika aufweisen, s. u. in Tabelle 1. Thermische Analyse der ternären Systeme mit Acetonitril und N-Acetyl-benzamid: KREMANN, Mitarb., *M.* **43**, 350; mit 2- und 3-Chlor-benzoesäure: HOPE, RILEY, *Soc.* **121**, 2521, 2522; mit Salicylsäure und m-Phenylendiamin: GLININ, *Ж.* **60**, 1644; *C.* **1929** II, 873. Thermische Analyse der quaternären Systeme mit Essigsäure, Acetanhydrid und Benzoesäureanhydrid: KREMANN, RÖSLER, *M.* **43**, 360; mit Acetamid, Acetonitril

Tabelle 1. Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums	Benzoesäure in		Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums	Benzoesäure in		Additionsverbindungen
		Mol-%	Gew.-%			Mol-%	Gew.-%	
Naphthalin [1]	68	ca. 70	—	p-Toluidin [7]	28	—	25	1:1; F: ca. 52°
Resorcin [1]	86	60	—		52	—	ca. 56	
Campher [2]	56,5	37,5	—	p-Toluidin [9]	23	—	28	1:1; F: 50°
3-Nitro-benzaldehyd [3]	48	—	ca. 13		48	—	ca. 56	
Benzil [3]	78	—	ca. 27	α-Naphthylamin [7]	33	—	21	—
3-Oxy-benzaldehyd [4]	83	—	32	β-Naphthylamin [7]	78	—	46	—
Dianisalaceton [5]	ca. 83	—	38	o-Phenylendiamin [7]	85	—	27,5	$2C_7H_6O_2 + C_6H_8N_2$; F: 106,5°
Acetamid [6]	38	—	56,5		102	—	77	
Benzamid [6]	79,5	—	48					
Urethan [1]	31	25	—	m-Phenylendiamin [7] [8]	51	—	13	1:1; F: 83,5°
Harnstoff [1] [7]	76—78	50	70		81	—	64	
Salicylsäure [8]	108,5	60,4	—	p-Phenylendiamin [1]	102,5	25	—	1:1; F: 137°
Diphenylamin [1]	50	10	—		121	80	—	
Acetanilid [1]	76	40	—	p-Phenylendiamin [7]	104	—	16	
Benzanilid [1]	109	75	—		121	—	79	
				Azobenzol [10]	58	—	17	—
				Piperonal [3]	28	—	13,4	—
				Antipyrin [11]	59,5	—	36,5	1:1; F: 66°
					59,5	—	49,5	

[1]) PUSCHIN, WILOWITSCH, *B.* **58**, 2864—2868. — [2]) JEFREMOW, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1309; *Izv. ross. Akad.* [6] **13** [1919], 768; *C.* **1925** I, 1932; II, 524. — [3]) PASSERINI, *G.* **54**, 676—681. — [4]) KREMANN, POGANTSCH, *M.* **44**, 166, 173. — [5]) PFEIFFER, *A.* **440**, 249, 264. — [6]) KR., MAUERMANN, OSWALD, *M.* **43**, 341, 343. — [7]) KR., WEBER, ZECHNER, *M.* **46**, 194 bis 201, 221. — [8]) GLININ, *Ж.* **60**, 1644; *C.* **1929** II, 873. — [9]) BARTHOLOMEW, WARK, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **60**, 389; *C.* **1928** I, 2941. — [10]) KR., ZECHNER, *M.* **46**, 171, 172. — [11]) KR., MARKTL, *M.* **41**, 2.

und Benzoesäureanhydrid und mit Acetamid, Benzoesäureanhydrid und N-Acetyl-benzamid: KR., Mitarb., *M.* **43**, 348, 350; des quinären Systems mit Benzoesäure, Acetamid, Acetonitril, Benzoesäureanhydrid und N-Acetyl-benzamid: KR., Mitarb., *M.* **43**, 346, 349.

Ebullioskopisches Verhalten in Trichloräthylen und Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, S. 15, 17; *C.* **1928** I, 166; in Äther-Aceton-Gemischen: CARROLL, ROLLEFSON, MATHEWS, *Am. Soc.* **47**, 1795, 1798. Zusammensetzung des Dampfes über Lösungen in 1 Mol Alkohol + 1 Mol Wasser: WRIGHT, *Soc.* **123**, 2496; in Äther-Aceton-Gemischen: C., R., M., *Am. Soc.* **47**, 1788. Druck und Zusammensetzung des Dampfes der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt: SIDGWICK, *Soc.* **117**, 404. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145; *C.* **1928** I, 167; KNETEMANN, *R.* **47**, 957. Benzoesäure enthaltende binäre Azeotrope s. in Tabelle 2, S. 78.

Dichte von Lösungen in Benzol: WILLIAMS, ALLGEIER, *Am. Soc.* **49**, 2418; in Hexan und Schwefelkohlenstoff: WI., OGG, *Am. Soc.* **50**, 97, 98; in Methanol: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26** [1920], 60; in Anilin: POUND, *J. phys. Chem.* **31**, 554; in Chinolin: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 216.

Dichte und Viscosität einiger Lösungen von Benzoesäure und von Benzoesäure + Anilin, p-Toluidin oder Piperidin in Methanol und Alkohol: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* **122**, 373, 375. Diffusion in Wasser und in wäßr. Lösungen von Natriumbenzolsulfonat und Natrium-p-toluolsulfonat bei 12,2—13,2°: FREUNDLICH, KRÜGER, *Bio. Z.* **205**, 189, 190.

Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: TRAUBE, SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 94; ZAHN, *R.* **45**, 786; BAYO, *Ar.* **1929**, 672; vgl. a. ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 568. Bewegungserscheinungen auf Wasser: KARCZAG, ROBOZ, *Bio. Z.* **162**, 23. Kontaktwinkel mit Wasser und Luft: NIETZ, *J. phys. Chem.* **32**, 262.

Tabelle 2. Benzoesäure enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} 0	Gew.-% Benzoesäure	Komponente	Kp_{760} 0	Gew.-% Benzoesäure
1.4-Dibrom-benzol [1] . .	219,5	3,8	Diphenyläther [1] . . .	246,7	59
4-Chlor-1-nitro-benzol [2]	237,8	16	Thymol [1]	ca. 232,8	1,5(?)
4-Nitro-toluol [1]	237,5	11	Brenzcatechin [1] . . .	245,9	2
Naphthalin [1]	217,7	5	Eugenol [1]	250,4	96,5
1-Chlor-naphthalin [2] .	247,8	50,5	Eugenolmethyläther [1]	250,3	89
1-Brom-naphthalin [2] .	249,5	ca. 95	Zimtaldehyd [1]	ca. 250,2	ca. 90
1-Methyl-naphthalin [1] .	239,6	27	Isobutylbenzoat [1] . .	241,2	ca. 12
Diphenyl [2]	246,1	50,5	Äthylsalicylat [1] . . .	233,9	6
Acenaphthen [2]	ca. 250	—	Safrol [1]	234,8	12,5
Diphenylmethan [1] . .	249	82	Isosafrol [1]	245,9	53,5

[1]) Lecat, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 [1928], 118, 120. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 22, 24.

Adsorption von Benzoesäure aus wäßr. Lösungen durch verschiedene aktivierte Holzkohlen: Schilow, Lepin, *Ph. Ch.* **94**, 44; Sch., *Ph. Ch.* **100**, 426; Ruff, *Z. ang. Ch.* **38**, 1166; R., Hohlfeld, *Koll.-Z.* **36**, 33, 35; *C.* **1925** I, 2156; Krestinskaja, Ж. **58**, 1014, 1015; **61**, 2111; *C.* **1927** I, 2047; **1930** II, 529; Heyne, Polanyi, *Ph. Ch.* **132**, 393; an aktivierte Zuckerkohle: Bartell, Miller, *Am. Soc.* **45**, 1109; Miller, *J. phys. Chem.* **30**, 1163; **31**, 1207; an verschiedene Tierkohlen: Mi.; Schilow, Nekrassow, *Ph. Ch.* **130**, 68; Ж. **60**, 107; Kuhn, Wassermann, *Helv.* **11**, 75; Kolthoff, van der Goot, *R.* **48**, 280; Bayo, *Ar.* **1929**, 673; an verschiedene Kohlensorten: Umetsu, *Bio. Z.* **135**, 477. Adsorption an verschiedene Kohlensorten aus wäßr. Saccharose-Lösung: Miller, Bandemer, *Am. Soc.* **49**, 1689; an Tierkohle aus alkoh. Lösung: Griffin, Richardson, Robertson, *Soc.* **1928**, 2708; an aktivierte Holzkohle aus Lösungen in wäßr. Alkohol, Alkohol + Äther, Alkohol + Toluol und Äther + Toluol: Schilow, Pewsner, *Ph. Ch.* **118**, 364, 366, 367; Ж. **59**, 158. An Zuckerkohle adsorbierte Benzoesäure läßt sich der Kohle durch Schütteln mit Benzol und Wasser fast quantitativ entziehen (Miller, *Am. Soc.* **46**, 1154).

Adsorption an Kieselsäure oder Silicagel aus Lösungen in Wasser: Mehrotra, Dhar, *Z. anorg. Ch.* **155**, 299; in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Petroleum: Patrick, Jones, *J. phys. Chem.* **29**, 5; in Wasser, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol: Bartell, Fu, *J. phys. Chem.* **33**, 680, 685; in Benzin: Alexandrow, Ж. **58**, 1364. Adsorption aus wäßr. Lösungen an Aluminiumoxyd, Eisen(III)-oxyd und Mangan(IV)-oxyd: Schilow, *Ph. Ch.* **100**, 429, 430; an Eisen(III)-hydroxyd und Chrom(III)-hydroxyd: Sen, *J. phys. Chem.* **31**, 526, 929.

Wirkung auf die Quellung des Caseins: Isgaryschew, Pomeranzewa, *Koll.-Z.* **38**, 236; *C.* **1926** I, 3129. Koagulierende Wirkung von Benzoesäure auf Lösungen von Casein und Edestin: Is., Bogomolowa, *Koll.-Z.* **38**, 239; *C.* **1926** I, 3307; auf Mastixsol und Eisen(III)-hydroxyd-Sol: Schilow, *Ph. Ch.* **100**, 436; auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol und Arsensulfid-Sol: Herrmann, *Helv.* **9**, 786.

Wärmetönung beim Verdünnen einer wäßr. Lösung: Naudé, *Ph. Ch.* **135**, 223.

Optische und elektrische Eigenschaften.

Brechungsindices von Lösungen in Wasser: Kailan, *Ph. Ch.* **95**, 234 Anm.; in Methanol: Lifschitz, Beck, *Koll.-Z.* **26** [1920], 60; in Chinolin: Krollpfeiffer, *A.* **430**, 216. Absorptionsspektrum von Lösungen s. S. 75. Fluorescenzspektrum einer alkal. Benzoesäure-Lösung bei Ultraviolett-Bestrahlung: Albrecht, *Ph. Ch.* **136**, 329. Erstarrte Schmelzen von Borsäure und wenig Benzoesäure zeigen bei Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (Tiede, Ragoss, *B.* **56**, 659). Photoluminescenz einer festen Lösung von Fluoresceinnatrium in Benzoesäure: Carrelli, Pringsheim, *Z. Phys.* **18** [1923], 324; *C.* **1924** I, 135.

Dielektrizitäts-Konstanten von Lösungen in Wasser: Blüh, *Ph. Ch.* **106**, 350; Walden, Werner, *Ph. Ch.* **129**, 412; vgl. Devoto, *G.* **60** [1930], 521; in Benzol: Partington, *Phil. Mag.* [7] **1**, 1038; *C.* **1926** II, 2145; Williams, Allgeier, *Am. Soc.* **49**, 2418; in Benzol und Nitrobenzol: Nayder, *Bl. Acad. polon.* [A] **1925**, 252, 254; *C.* **1926** I, 2884; in Hexan und Schwefelkohlenstoff: Williams, Ogg, *Am. Soc.* **50**, 97, 98. Elektrische Doppelbrechung einer Suspension von Benzoesäure in Toluol: Procopiu, *C. r.* **172**, 1173; *Ann. Physique* [10] **1**, 251, 252. Zur Zerstäubungselektrizität wäßr. Lösungen vgl. Zeehuisen, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 1115; *C.* **1921** I, 929. Elektroosmotisches Verhalten von Salzsäure, Natronlauge und Kaliumchlorid-Lösung verschiedener Konzentration gegen Benzoesäure: Mukherjee, Iyer, *J. indian chem. Soc.* **3**, 310, 312; *C.* **1927** I, 1930.

Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Benzoesäure in Salzsäure und Salpetersäure verschiedener Konzentration bei 25°: KENDALL, ANDREWS, *Am. Soc.* **43**, 1552; in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration und in wäßr. Pikrinsäure-Lösung bei 25°: DRUCKER, *M.* **53/54**, 63, 64; in wäßr. Ameisensäure und Oxalsäure: KAILAN, *Ph. Ch.* **95**, 232, 234; in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 1503; in wasserhaltigem Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 143; in Acrolein bei 0°: MOUREU, BOUTARIC, DUFRAISSE, *J. Chim. phys.* **18**, 346; in Anilin bei 30°: POUND, *J. phys. Chem.* **31**, 554, 559; in Dioxan-Wasser-Gemischen bei 18°: HERZ, LORENTZ, *Ph. Ch.* [A] **140**, 422. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Ammoniak, Harnstoff und verschiedenen Aminen in Alkohol bei 25°: HÖLZL, *M.* **47**, 768, 770; von Gemischen mit Anilin in wäßr. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 136; in Methanol bei 25°: G., MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 453; von Gemischen mit α-Picolin in wasserfreiem und wasserhaltigem Anilin bei 25°: G., JOHNSON, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110**, 257. Ionenbeweglichkeit in Wasser und Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* **18** [1924/26], 605.

Potential einer Platin-Sauerstoff-Elektrode in 0,5n-Natriumbenzoat-Lösung bei $p_H = 8$: v. EULER, OELANDER, *Z. anorg. Ch.* **149**, 17. Potentialdifferenzen an der Grenzfläche zwischen Luft und Lösungen von Benzoesäure in Wasser oder 0,01n-Salzsäure: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **116**, 490; F., DONDE, KULWARSKAJA, *Ph. Ch.* **123**, 331, 342. Elektromotorische Kräfte von Benzoesäure und Benzoate enthaltenden Ketten: RØRDAM, *Ph. Ch.* **99**, 490; *C.* **1922** III, 46; FICHTER, UHL, *Helv.* **3**, 35; BODFORSS, *Ph. Ch.* **102**, 51; DRUCKER, *M.* **53/54**, 66; vgl. a. BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* **127**, 362. p_H einiger Lösungen von Benzoesäure + Natriumbenzoat in Wasser und wäßr. Salzlösungen: KOLTHOFF, BOSCH, *R.* **47**, 876; GÜNTELBERG, SCHIÖDT, *Ph. Ch.* **135**, 440; vgl. a. FENWICK, GILMAN, *J. biol. Chem.* **84**, 624; in wäßr. Alkohol: MICHAELIS, MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 147; in wäßr. Methanol: MIZ., *Ph. Ch.* 118, 330; KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 25. Potentiometrische Titration in wäßr. Lösung: AUERBACH, SMOLCZYK, *Ph. Ch.* **110**, 104. Verhalten gegen Indicatoren in Wasser: PRIDEAUX, *Soc.* **123**, 1626; in Benzol: BRÖNSTED, *B.* **61**, 2062.

Elektrolytische Dissoziationskonstante[1] k in Wasser bei 18°: $7{,}0 \times 10^{-5}$ (aus potentiometrischen p_H-Messungen; für pa_H korrigiert) (KOLTHOFF, BOSCH, *R.* **47**, 876); bei 20°: $6{,}49 \times 10^{-5}$ (durch potentiometrische Titration) (AUERBACH, SMOLCZYK, *Ph. Ch.* **110**, 105); bei 25°: $6{,}5 \times 10^{-5}$ (aus der Leitfähigkeit; ohne nähere Angaben) (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **155**, 252); bei 73°: $4{,}6 \times 10^{-5}$ (durch Zuckerinversion) (DUBOUX, TSAMADOS, *Helv.* **7**, 861). Dissoziationskonstante in Natriumchlorid- und Kaliumchlorid-Lösungen bei 20°: GÜNTELBERG, SCHIÖDT, *Ph. Ch.* **135**, 440; in wäßr. Methanol bei 18°: MIZUTANI, *Ph. Ch.* **118**, 330; bei 20°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 25; in wäßr. Alkohol bei 19°: MICHAELIS, MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 148; bei 25° und 73°: D., Ts., *Helv.* **7**, 861, 871. Verlauf der Salzbildung von in Tetrachlorkohlenstoff gelöster Benzoesäure mit wäßr. Natronlauge: KLEIN, *Roczniki Chem.* **5**, 105; *C.* **1926** II, 2870; vgl. a. K., *Z. anorg. Ch.* **137**, 58.

Katalytische Wirkungen. Erhöhung des Entflammungspunktes von Alkohol durch Benzoesäure: WRIGHT, *Soc.* **121**, 2250. Einfluß von Benzoesäure auf die Umlagerung von Diazoaminobenzol in 4-Amino-azobenzol in Anilinlösung bei 45°: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110**, 252. Wirkung des Benzoat-Ions auf die Zersetzung von Nitramid: BRÖNSTED, PEDERSEN, *Ph. Ch.* **108**, 198.

Chemisches Verhalten.

Benzoesäure wird beim Erhitzen in einem Stahlgefäß auf 400° nur wenig verändert (HERNDON, REID, *Am. Soc.* **50**, 3069, 3072). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Aluminiumpulver im Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Strom auf 500—540° entstehen ca. 15% der berechneten Menge Benzol und geringe Mengen Diphenyl (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 106; *C.* **1928** I, 2370). Thermische Zersetzung in Gegenwart von Wasser und Alkalien s. S. 81. Bei der Elektrolyse von wäßr. Natriumbenzoat-Lösungen entsteht an der Anode Wasserstoffperoxyd, aber kein Diphenyl (BERMEJO, BLAS, *An. Soc. españ.* 27, 228—235; *C.* **1929** II, 712). Geringe Mengen Diphenyl bilden sich bei der Elektrolyse von Mangan(II)-benzoat in geschmolzener Benzoesäure an Platin-Elektroden bei ca. 170° (SCHALL, *Z. El. Ch.* **28**, 508). Bei der Elektrolyse einer Schmelze aus Benzoesäure, Kaliumbenzoat, 2-Nitro-benzoesäure und Wasser bilden sich an der Silberanode geringe Mengen Phenylbenzoat (SCHALL, *Z. El. Ch.* 28, 510). Elektrolytische Oxydation und Reduktion von Benzoesäure s. S. 80.

In Wasser gelöste Benzoesäure zersetzt sich an der Luft bei der Einw. von ultraviolettem Licht oder von durchdringender Radiumstrahlung teilweise unter Bildung von Ameisensäure, Oxalsäure und anderen Produkten (KAILAN, *Ph. Ch.* **95**, 232, 236; *M.* **41**, 312). Oxydation zu Kohlendioxyd durch Sauerstoff in Gegenwart von Kupferpulver in Wasser bei 20° und durch

---

[1]) Zusammenstellung neuerer Werte, die für 25° eine thermodynamische Dissoziationskonstante k = ca. $6{,}3$—$6{,}5 \times 10^{-5}$ ergeben: DIPPY, *Chem. Reviews* **25** [1939], 206; v. HALBAN, BRÜLL (*Helv.* **27** [1944], 1721) fanden $k = 6{,}1 \times 10^{-5}$.

Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid in Wasser: WIELAND, *A.* **484**, 190, 195. Beim Behandeln von Magnesiumbromid-benzoat mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Äther entsteht Benzopersäure (ODDO, BINAGHI, *R. A. L.* [5] **32** II, 352; *G.* **54**, 199). Benzoesäure wird durch 30%iges Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure (KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 566; *C.* **1927** I, 1902) und durch Mangan(VII)-oxyd in konz. Schwefelsäure oder Tetrachlorkohlenstoff (DURAND, *C. r.* **178**, 1194) in der Kälte zu Kohlendioxyd oxydiert. Geschwindigkeit der Oxydation zu Kohlendioxyd durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung: BOTSTIBER, *Bio. Z.* **174**, 71; in verd. Natronlauge: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 655, 660, 662; *C.* **1931** II, 428. Oxydation mit Chromschwefelsäure: LIEBEN, MOLNAR, *M.* **53**/**54**, 3. Benzoesäure gibt bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode in 0,2n-Schwefelsäure bei 50—60° unter Kohlendioxyd-Entwicklung geringe Mengen 2.5-Dioxy-benzoesäure und Hydrochinon, sehr geringe Mengen Brenzcatechin und andere Produkte (FICHTER, UHL, *Helv.* **3**, 26). Bei der elektrolytischen Oxydation an Bleikathoden in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure stellten BAUR, MÜLLER (*Z. El. Ch.* **34**, 102) die Bildung von Benzol, Kohlendioxyd und geringen Mengen Kohlenoxyd fest.

Hydrierung zu Hexahydrobenzoesäure (vgl. H 98; E I 57) erfolgt auch in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig bei 70° und 3 Atm. Druck (SKITA, *A.* **431**, 19); bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol bei Zimmertemperatur bilden sich daneben bis zu 40% der theoretischen Menge Hexahydrobenzoesäureäthylester; bei Anwendung höherer Alkohole tritt keine oder nur geringe Esterbildung ein (WASER, *Helv.* 8, 118). Bei der Hydrierung von Lithium-, Natrium-, Calcium- und Bariumbenzoat in Gegenwart von Nickel(III)-oxyd ohne Lösungsmittel bei 270—300° und 80—92 Atm. Anfangsdruck bilden sich die entsprechenden Salze der Hexahydrobenzoesäure neben Benzol, Cyclohexan und Carbonaten sowie geringen Mengen Methan (IPATJEW, RASUWAJEW, Ж. **58**, 122; *B.* **59**, 307; vgl. I., PHILIPOW, Ж. **40** [1908], 507; *B.* **41**, 1004); Geschwindigkeit dieser Reaktion: I., R. Kaliumbenzoat wird durch Wasserstoff und Nickel(III)-oxyd unter analogen Bedingungen nur wenig verändert; Zink-, Eisen(II)- und Nickel(II)-benzoat zersetzen sich unter Bildung von Methan, Kohlendioxyd und anderen Produkten (I., R., Ж. **58**, 122; *B.* **59**, 307). Bei der Hydrierung einer wäßr. Lösung von Natriumbenzoat in Gegenwart von Nickeloxyd bei 300° und 92 Atm. Anfangsdruck erhält man neben Hexahydrobenzoesäure Cyclohexan, Methan und sehr wenig Benzol (I., R., Ж. **58**, 1339; *B.* **59**, 2029). Benzoesäure gibt bei der Einw. von Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol das Jodmagnesiumsalz des Stilbendiols (E II **6**, 988), das bei der Hydrolyse in Benzoin übergeht, und geringe Mengen Benzil (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **50**, 2766). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion (vgl. H 98) an Bleikathoden bei Stromdichten von ca. 1 Amp./cm² in relativ konzentrierten alkoholisch-schwefelsauren Lösungen (20—40 g Benzoesäure in 70 g Alkohol + 30 g Schwefelsäure) bei 20—30° Benzylalkohol (METTLER, *B.* **38** [1905], 1748; FICHTER, STEIN, *Helv.* **12**, 822, 825); bei einer Stromdichte von 1,2—1,3 Amp./cm² in siedender 60%iger wäßriger Schwefelsäure bilden sich neben Benzylalkohol erhebliche Mengen Dibenzyläther und geringe Mengen Isohydrobenzoin (DECANS, DUFOUR, *Bl.* [4] **37**, 1168, 1173). Reduziert man mit einer Stromdichte von 0,01 Amp./cm² in verdünnteren Lösungen (20 g Benzoesäure in 175 g 70%igem Alkohol + 75 g Schwefelsäure), so erhält man $\Delta^{1,3}$-Dihydro-benzoesäure-äthylester (S. 62) und geringe Mengen Benzol und Kohlendioxyd (BAUR, MÜLLER, *Z. El. Ch.* **34**, 98; SOMLÓ, *Z. El. Ch.* **35**, 264; vgl. FICHTER, STEIN).

Benzoesäure gibt beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure (D: 1,08) Chloranil (DENIS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 378; *C.* **1927** I, 721). Zur Konstitution der bei der Einw. von Jod auf Silberbenzoat in Äther oder Benzol entstehenden Verbindung $C_{14}H_{10}O_4IAg$ (H 99) vgl. WIELAND, FISCHER, *A.* **446**, 52. Die Verbindung $C_{14}H_{10}O_4IAg$ bildet sich aus Silberbenzoat und Jod in Äther oder Benzol schon bei Zimmertemperatur und gibt beim Erhitzen auf 150—180° Benzoesäure, Jodbenzol, Phenylbenzoat, [4-Jod-phenyl]-benzoat und andere Produkte (W., F., *A.* **446**, 67, 68). Silberbenzoat verpufft beim Erhitzen mit Jod ohne Lösungsmittel auf 150—160° und gibt dabei außer den eben genannten Produkten auch 1.4-Dijodbenzol (W., F., *A.* **446**, 67, 70).

Benzoesäure wird beim Erhitzen mit 22,5%iger Salpetersäure auf 180—185° unter Sauerstoffdruck nur langsam nitriert und oxydiert (ASKENASY, ELÖD, *A.* **461**, 124). Mengenverhältnis von 2-Nitro-benzoesäure und 3-Nitro-benzoesäure bei der Nitrierung von Benzoesäure bei verschiedenen Temperaturen (vgl. H 99): SCHEFFER, BRANDSMA, *R.* **45**, 531; COOPER, INGOLD, *Soc.* **1927**, 840. Bei der Nitrierung mit Stickstoffpentoxyd in Gegenwart von Phosphorpentoxyd in Tetrachlorkohlenstoff bei —15° bis —10° erhält man ca. 86% 3-Nitro-benzoesäure (COOPER, INGOLD); 3-Nitro-benzoesäure entsteht auch beim Behandeln von Benzoesäure mit einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Salpetersäure (D: 1,502) bei 30° (VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* **47**, 145). Zur Bildung von Benzoesäure-sulfonsäure-(3) als Hauptprodukt der Monosulfurierung (H 99; E I 58) vgl. noch SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **186**, 1497. Überführung in Benzoesäure-disulfonsäure-(3.5) (H 99) läßt sich auch durch Erhitzen mit 50%igem Oleum auf 200—220° bis zur Wasserlöslichkeit, Einleiten von Chlorwasserstoff bei 140—150° und anschließendes Erhitzen auf 250—260° oder besser durch Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf

250—260° bewirken (BRUNNER, *M.* **50**, 218). Benzoesäure gibt mit Sulfurylchlorid und Pyridin in Chloroform Benzoylchlorid und N-Pyridiniumsulfonsäure (Syst. Nr. 3051) (BAUMGARTEN, *B.* **60**, 1178). Liefert beim Erwärmen mit Siliciumtetrachlorid in Benzol auf 50° Benzoylchlorid (MONTONNA, *Am. Soc.* **49**, 2115; vgl. TAURKE, *B.* **38** [1905], 1670).

Beim Erhitzen von Benzoesäure, Natriumbenzoat oder Kaliumbenzoat mit Wasser unter Druck auf 300—400°, bei der Destillation von Natriumbenzoat für sich unter gewöhnlichem Druck bei 500—540° oder mit überhitztem Wasserdampf und beim Erhitzen von Kaliumbenzoat auf Rotglut erfolgt Zersetzung unter Bildung von Benzol, Kohlendioxyd und anderen Produkten; beim Erhitzen von Natriumbenzoat mit Wasser unter Druck auf 450° und beim Erhitzen von Benzoesäure mit überschüssigem Natriumhydroxyd oder Calciumhydroxyd erhält man über 90% der berechneten Menge Benzol (SCHRADER, WOLTER, *Abh. Kenntnis Kohle* **6**, 82, 83, 88, 91; *C.* **1924** I, 2423). Zersetzung von Kupfer(II)-benzoat beim Erhitzen mit Wasser auf 300°: SCHRADER, WOLTER, *Abh. Kenntnis Kohle* **6**, 90, 91; *C.* **1924** I, 2423. Bei der thermischen Zersetzung von Lithiumbenzoat (ROJAHN, SCHULTEN, *B.* **59**, 500) und von Magnesiumbenzoat (IWANOW, *Bl.* [4] **43**, 445) bilden sich ca. 30% der berechneten Menge Benzophenon; geringe Mengen Benzophenon entstehen auch beim Erhitzen von Magnesiumbromid-benzoat (I.). Calciumbenzoat zersetzt sich beim Erhitzen (vgl. H 100) unter 1 mm Druck bei 420°, unter gewöhnlichem Druck bei 550° unter Bildung von Benzophenon und geringen Mengen Benzoesäureanhydrid (DOSIOS, LEUCADITIS, *C. r.* **184**, 1459, 1460). Thermische Zersetzung des Salzes $C_2H_5 \cdot S \cdot HgC_7H_5O_2$ s. S. 85. In Pyridin gelöste Benzoesäure greift Kupfer an unter Bildung einer Verbindung von Kupfer(II)-benzoat mit Pyridin; die Reaktion wird durch Sauerstoff beschleunigt (MOHLER, *Helv.* **8**, 748, 756); Geschwindigkeit dieser Reaktion: M.

Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bei 25°: GOLDSCHMIDT, DAHLL, *Ph. Ch.* **114**, 17; in Gegenwart von Chlorwasserstoff und p-Toluolsulfonsäure oder β-Naphthalinsulfonsäure bei Siedetemperatur: VAN DUIN, *R.* **40**, 732; mit Isobutylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **124**, 30; mit wasserfreiem und wasserhaltigem Äthylenglykol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, MELKUS, *M.* **48**, 11. Über Veresterung mit aliphatischen Alkoholen in Gegenwart von Schwefelsäure vgl. SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **152** [1911], 1855; *A. ch.* [9] **18**, 165. Magnesiumjodid-benzoat gibt mit Diäthylsulfat in Äther geringe Mengen Äthylbenzoat (GILMAN, HOYLE, *Am. Soc.* **44**, 2625); in analoger Weise bilden sich bei der Einw. von p-Toluolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] auf Magnesiumbromid-benzoat in Äther geringe Mengen [β-Chlor-äthyl]-benzoat (GI., BEABER, *Am. Soc.* **45**, 841). Beim Erhitzen von Benzoesäure mit 1 Mol Phenoxydichlorphosphin (E II **6**, 165) auf 90° bilden sich Phenylbenzoat, Benzoylchlorid und andere Produkte (ANSCHÜTZ, *A.* **439**, 274).

Benzoesäure gibt beim Erwärmen mit Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther (E II **1**, 780) Chloressigsäureäthylester und geringere Mengen Benzoylchlorid (CROMPTON, VANDERSTICHELE, *Soc.* **117**, 692). Beim Erhitzen von etwas mehr als 1 Mol Benzoesäure mit 2 Mol Resacetophenon und Zinkchlorid auf 140—145° entsteht 6-Oxy-9-phenyl-2.7-diacetyl-fluoron (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2562) (CHAKRAVARTI, *Am. Soc.* **46**, 684).

HO· O :O
$CH_3 \cdot CO$· C ·$CO \cdot CH_3$
C_6H_5

Über Bildung von gemischten Ketonen (vgl. H 102; E I 58) beim Leiten von Benzoesäure und anderen Carbonsäuren über Calciumcarbonat bei erhöhter Temperatur vgl. DOSIOS, LEUCADITIS, *C. r.* **184**, 1460. Über mit Hilfe der thermischen Analyse ausgeführte reaktionskinetische Untersuchungen am System $2C_6H_5 \cdot CO_2H + (CH_3 \cdot CO)_2O$ vgl. KREMANN, RÖSLER, *M.* **43**, 359, 363. Untersuchung der Reaktion mit Acetonitril (H 103) durch thermische Analyse: KR., Mitarb., *M.* **43**, 348, 356. Benzoesäure gibt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Chrompulver ca. 20% der berechneten Menge 2-Benzoyl-benzoesäure (CHAKRABARTY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 514, 517; *C.* **1929** I, 501). Natriumbenzoat liefert in siedendem Benzol mit 0,5 Mol Oxalylchlorid Benzoesäureanhydrid, mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid Benzoylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 606, 607; vgl. A., WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40** [1918], 426).

Bei 24-stdg. Ultraviolett-Bestrahlung eines Gemisches aus je 1 Mol Benzoesäure und Anilin entstehen geringe Mengen Benzanilid (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1040). Benzoesäure gibt mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther Triphenylcarbinol (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 452). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Magesiumbenzoat oder Magnesiumbromid-benzoat in Äther erhält man Benzophenon (IWANOW, *C. r.* **186**, 443). Benzoesäure entwickelt bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid oder Äthylmagnesiumbromid ca. 1 Mol Methan bzw. Äthan (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **49**, 2817). Über Entwicklung von Äthan bei der Umsetzung mit Zinkdiäthyl in Gegenwart von Pyridin vgl. HAUROWITZ, *Mikroch.* **7**, 91; *C.* **1929** I, 2452.

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Eine ausführliche Übersicht über das biochemische und physiologische Verhalten von Benzoesäure, besonders über die Umwandlung von Benzoesäure in Hippursäure und Benzoyl-

glucuronsäure im menschlichen und tierischen Organismus unter normalen und pathologischen Verhältnissen, über die physiologischen Wirkungen und die Anwendung in der Medizin, die antiseptische Wirkung und über das Verhalten als Konservierungsmittel findet sich bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 279 bis 319. In den folgenden Abschnitten sind nur ausgewählte Angaben zusammengestellt.

Benzoesäure wird auch im Organismus des Frosches und der Schildkröte in Hippursäure übergeführt (KOMORI, Mitarb., *J. Biochem. Tokyo* **6**, 22; *C.* **1926** II, 787). Junge Ratten bleiben bei natriumbenzoathaltiger Kost nur bei gleichzeitiger Verfütterung von Glycin lebens- und wachstumsfähig (GRIFFITH, *J. biol. Chem.* **82**, 415). Bei der Durchströmung der überlebenden Hundeniere mit Blut, dem Natriumbenzoat und Glycin zugesetzt sind, bildet sich Hippursäure (SNAPPER, GRÜNBAUM, NEUBERG, *Nederl. Tijdschr. Geneesk.* **67**, 426; *C.* **1923** I, 1638). Natriumbenzoat geht im bebrüteten Hühnerei in Ornithursäure über (TAKAHASHI, *H.* **178**, 296).

Einfluß von Benzoesäure und Natriumbenzoat auf das Wachstum von Pflanzenkeimlingen: MACHT, LIVINGSTON, *J. gen. Physiol.* **4**, 580; *C.* **1922** III, 1091; BOKORNY, *Bio. Z.* **132**, 203; **145**, 306.

Entwicklungshemmende Wirkung auf Penicillium glaucum: WATERMAN, KUIPER, *R.* **48**, 324; auf P. glaucum und verschiedene andere Mikroorganismen: SABALITSCHKA, DIETRICH, BÖHM, *Pharm. Ztg.* **71**, 834; *C.* **1926** II, 1959. Wirkung auf die Nitrat-Assimilation bei Schimmelpilzen: KLEIN, EIGNER, MÜLLER, *H.* **159**, 218.

Benzoesäure wird von Hefe nicht als Kohlenstoffquelle verwertet (BOKORNY, *Bio. Z.* **132**, 207). Wirkung von Natriumbenzoat auf das Wachstum verschiedener Hefen: TANNER, STRAUCH, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **23**, 449; *C.* **1927** I, 1330; MACHT, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **23**, 638; *C.* **1928** I, 814. Über Wirkung von Benzoesäure und Benzoaten auf die alkoh. Gärung vgl. z. B. HARVEY, *Am. J. Pharm.* **94** [1922], 800; MAMELI, *Giorn. Chim. ind. appl.* 8, 562; *C.* **1927** I, 1032; ZELLER, *Bio. Z.* **175**, 140. Einw. von Benzoesäure auf Speichel- und Pankreas-Amylase: SHERMAN, NAYLOR, *Am. Soc.* **44**, 2962; auf Ricinus-Urease: ROCKWOOD, HUSA, *Am. Soc.* **45**, 2681; auf Succinodehydrogenase: MÅHLÉN, *Skand. Arch. Physiol.* **53**, 165; *C.* **1928** I, 2412; von Natriumbenzoat auf Kartoffel-Tyrosinase: LANDSTEINER, SCHEER, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **24**, 693; *C.* **1929** I, 2543. Einfluß von Natriumbenzoat auf die Wirksamkeit von Tetanustoxin: VINCENT, *C. r.* **186**, 1177.

Verwendung.

Anwendung in der Medizin und Verwendung als Konservierungsmittel s. im vorangehenden Kapitel. Verwendung bei der Isolierung und Reinigung von Insulin: MOLONEY, FINDLAY, *J. biol. Chem.* **57**, 359; *C.* **1924** I, 2384; BEST, SCOTT, *J. biol. Chem.* **57**, 714. Benzoesäure erhöht die Haltbarkeit von Wasserstoffperoxyd (CHARTIER, *J. Pharm. Chim.* [8] **3**, 555; *C.* **1926** II, 2615; vgl. POETSCHKE, *J. ind. Eng. Chem.* **14** [1922], 185) und von Adrenalinhydrochlorid-Lösungen (VAN DER HOOF, HASKELL, *Ber. Physiol.* **21** [1924], 491) und verzögert die Autoxydation von fetten Ölen (DE'CONNO, GOFFREDI, DRAGONI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 480, 482; *C.* **1926** I, 2059). Anwendung bei der Herstellung von Celluloseäther-Massen: Eastman Kodak Co., FARROW, A. P. 1494472; *C.* **1924** II, 2716; von Phenolformaldehydharzen: Wenjacit G. m. b. H., D.R.P. 351104; *C.* **1922** IV, 256; Höchster Farbw., D.R.P. 386733; *C.* **1924** I, 2744; zum Haltbarmachen von Nitroglycerinsprengstoffen: DU PONT DE NEMOURS & Co., A. P. 1390671; *C.* **1922** IV, 1155.

Analytisches.

Literatur über Nachweis und Bestimmung, besonders in Nahrungsmitteln: L. ROSENTHALER, Der Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl. [Stuttgart 1923], S. 319; A. BÖMER, O. WINDHAUSEN in A. BÖMER, A. JUCKENACK, J. TILLMANS, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II [Berlin 1935], S. 1126, 1152, 1168; A. BEYTHIEN, ebenda, Bd. V [Berlin 1938], S. 650, 665.

Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 76.

Mikrochemischer Nachweis durch Sublimation: KEMPF, *Fr.* **62**, 289, 292; durch Sublimation und durch Fällung als Bleibenzoat oder Silberbenzoat: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 363; O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie, 2. Aufl. von L. ROSENTHALER [Berlin 1931], S. 314.

Bei der Farbreaktion mit Wasserstoffperoxyd und Eisenchlorid (Reaktion von JONESCU; vgl. H 106; E I 59) wird das Auftreten der Violettfärbung durch geringe Mengen Mangan(II)-sulfat beschleunigt (SCHMATOLLA, *P. C. H.* **69**, 83; *C.* **1928** I, 1972); eine weitere Modifikation der Reaktion von JONESCU wird von DUBAQUIÉ (*C.* **1925** I, 2734) angegeben. Colorimetrische Bestimmung in Nahrungsmitteln mit Hilfe der Reaktion von JONESCU: NICHOLLS, *Analyst* **53**, 22, 27; *C.* **1928** I, 1795; mit Hilfe der bei der Nitrierung und Reduktion mit Hydroxylamin auftretenden roten Färbung (E I 59): GROSSFELD, *Z. Unters. Lebensm.* **53**, 473, 475; *C.* **1927** II, 1770. Beim Eindampfen von ca. 0,1 mg Benzoesäure mit 3—4 Tropfen Salpetersäure (D: 1,49), kurzen Erwärmen mit 1 Tropfen 10%iger Zinn(II)-chlorid-Lösung, Abkühlen und Versetzen

mit 2 Tropfen 1%iger Natriumnitrit-Lösung und mit 3—4 Tropfen einer 1%igen Lösung von β-Naphthol in 10%igem Ammoniak entsteht ein orangeroter Niederschlag von β-Naphthol-azo-benzoesäuren, der sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter, beim Eingießen in Wasser in Gelborange übergehender Farbe löst (GUERBET, *C. r.* **171**, 41). Farbreaktion zur Unterscheidung zwischen Natriumbenzoat aus Benzoe und synthetischem Natriumbenzoat (aus Toluol): ANONYMUS, *Schweiz. Apoth.-Ztg.* **67**, 110; *C.* **1929** I, 1975. Trennung von Saccharin und Nachweis in Nahrungsmitteln neben Saccharin durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff und Ausführung der Reaktion von MOHLER (H 106; E I 59): SCHOWALTER, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **38**, 189; *C.* **1920** II, 91; vgl. ANONYMUS, *C.* **1924** II, 1139.

Nachweis neben anderen Säuren durch Überführung in den Phenacylester (S. 133): RATHER, REID, *Am. Soc.* **43**, 633.

Trennung von Phthalsäure durch aufeinanderfolgende Extraktion mit Äther und Chloroform: SCHRADER, WOLTER, *Abh. Kenntnis Kohle* **6**, 86; *C.* **1924** I, 2424. Trennung von anderen Säuren durch Fällung mit Metallsalzen: FERNANDES, GATTI, *G.* **58**, 109, 113. Analysengang für den Nachweis von Benzoesäure in pharmazeutischen Präparaten: ROJAHN, STRUFFMANN, *Ar.* **1927**, 292—294.

Gravimetrische Bestimmung in Nahrungsmitteln: v. FELLENBERG, *C.* **1925** I, 2738; GRETHE, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **49**, 51; *C.* **1925** I, 2476; WALTINGER, *Ch. Z.* **50**, 949; **51**, 170; *C.* **1927** I, 959, 2250. Titrimetrische Bestimmung in Benzoaten: KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* **115**, 176; PRIDEAUX, *Soc.* **123**, 1631; HENVILLE, *Analyst* **52**, 150; *C.* **1927** I, 3211. Titrimetrische Bestimmung im Harn nach Extraktion mit Petroleum: WARTH, DAS GUPTA, *Biochem. J.* **22**, 626; in Margarine nach Extraktion mit Natriumdicarbonat-Lösung und Extraktion mit Äther + Petroläther: KÖPKE, BODLÄNDER, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **43**, 346; *C.* **1922** IV, 769; in verschiedenen Nahrungsmitteln nach Destillation mit Petroleum oder nach Extraktion mit Äther: NOETZEL, *Z. Unters. Lebensm.* **53**, 383; *C.* **1927** II, 1215; zur Bestimmung in Nahrungsmitteln vgl. a. DAELS, *C.* **1921** IV, 433; MONIER-WILLIAMS, *Analyst* **52**, 572; *C.* **1928** I, 433.

Salze der Benzoesäure, Benzoate.

Reaktionen der Salze s. a. im Abschnitt Chemisches Verhalten, S. 79.

Ammoniumbenzoat $NH_4C_7H_5O_2$ (H 107; E I 59). Bei 25° lösen sich in 100 g Wasser 22,9, in 100 g absol. Alkohol 1,65 g (GREGG-WILSON, WRIGHT, *Soc.* **1928**, 3112). Die Löslichkeit in Wasser wird durch Ammoniak erhöht (WEITZ, *Z. El. Ch.* **31**, 546). Löslichkeit in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 25°: G.-W., WR. Dichten und Brechungsindices wäßr. Lösungen: LECCE DE GARCÍA, *An. Soc. quim. arg.* 8 [1920], 383. Elektrische Doppelbrechung von Suspensionen in Benzol oder Toluol: PROCOPIU, *C. r.* **172**, 1173. Zur Zerstäubungselektrizität wäßr. Lösungen vgl. ZEEHUISEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 1115; *C.* **1921** I, 929. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 23. — Hydroxylaminbenzoat $HO\cdot NH_2 + C_7H_6O_2$ (H 107; E I 59). F: 113° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin.

Lithiumbenzoate: $LiC_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$. Blättchen (LANDRIEU, *C. r.* **171**, 1067). — $LiC_7H_5O_2$. Ist in Gegenwart von Wasser oberhalb 34° beständig (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* **121**, 1845). — $LiC_7H_5O_2 + H_2O$ (H 107; E I 59). Zur Zusammensetzung vgl. S., E., *Soc.* **121**, 1845. Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung ($\lambda = 365$ mμ) hell violett (BAYLE, FABRE, *C. r.* **178**, 634; *Bl.* [4] **37**, 108). Röntgenluminescenz-Spektrum: DE BEAUJEU, *J. Phys. Rad.* [6] 4 [1923], 262. Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser zwischen —1,69° (7,22) und 176° (49,1): S., E., *Soc.* **121**, 1846, 1849. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 282.

Natriumbenzoate: $NaC_7H_5O_2 + 2C_7H_6O_2$. Nadeln (LANDRIEU, *C. r.* **170**, 1453). — $NaC_7H_5O_2$ (H 107; E I 59, 60). Ist entgegen den Angaben von SESTINI (*Bl.* [2] **13**, 488) wasserfrei; Anzeichen für die Existenz eines Hydrats konnten nicht beobachtet werden (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* **121**, 1845). Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 227. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: GHOSH, BISVAS, *Z. El. Ch.* **30**, 101. Zeigt bei Ultraviolett-Bestrahlung ($\lambda = 365$ mμ) weißliche Fluorescenz (BAYLE, FABRE, *C. r.* **178**, 634; *Bl.* [4] **37**, 108). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2003. Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser zwischen —2,02° (8,36) und 204,5° (60,4): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* **121**, 1846, 1849. Bei 25° lösen 100 g Wasser 56,3, 100 g absol. Alkohol 0,605 g (GREGG-WILSON, WRIGHT, *Soc.* **1928**, 3112); bei Zimmertemperatur lösen 100 g 96%iger Alkohol 1,55 g (SCHRADER, FRIEDRICH, *Abh. Kenntnis Kohle* **6** [1923], 110); Löslichkeit in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 25°: G.-W., WR. Ultramikroskopische Beobachtung der Auflösung in Wasser: TRAUBE, v. BEHREN, *Ph. Ch.* [A] **138**, 91. Lösungsvermögen wäßr. Lösungen für Borsäure: KOLTHOFF, *R.* **45**, 609; für Borsäure und arsenige Säure: DHAR, *Z. anorg. Ch.* **153**, 329; für Nitrobenzol, verschiedene Alkohole, Äthylacetat, Anilin und Paraldehyd: TRAUBE, SCHÖNING, WEBER, *B.* **60**, 1810; für Benzoesäure: LARSSON, *Ph. Ch.* **127**, 247; für Kaffein: EMERY, WRIGHT, *Am. Soc.* **43**, 2328; OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **56**, 900. Verteilung von Natriumbenzoat

zwischen Äther und Wasser: BAYO, *Ar.* **1929**, 673; von Kaffein zwischen Chloroform und wäßr. Natriumbenzoat-Lösung bei 25°: E., WR., *Am. Soc.* **43**, 2331. Dichte und Viscosität von Lösungen in Formamid: DAVIS, JOHNSON, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 82. Bewegung auf Wasseroberflächen: KARCZAG, ROBOZ, *Bio. Z.* **162**, 23. Hydrolytische Adsorption aus wäßr. Lösung an aktivierte Zuckerkohle: MILLER, *Am. Soc.* **46**, 1155; vgl. a. BAYO, *Ar.* **1929**, 673; an Kieselsäure-Gel: BARTELL, FU, *J. phys. Chem.* **33**, 682. Flockung von Eisen(III)-hydroxyd-Sol durch Natriumbenzoat: WEITZ, STAMM, *B.* **61**, 1151. Dichte und Brechungsindices von Lösungen in Wasser: LECCE DE GARCÍA, *An. Soc. quim. arg.* 8 [1920], 385; in Methanol: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26** [1920], 60. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: LORENZ, SCHEUERMANN, *Z. anorg. Ch.* **117**, 129; in Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, MATHIESEN, *Ph. Ch.* **119**, 453; in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 111; in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 25°: GO., *Ph. Ch.* **99**, 136; in Formamid: DAVIS, JOHNSON, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 82. Konduktometrische Titration mit Quecksilber(II)-perchlorat: KOLTHOFF, *Fr.* **61**, 342; mit Bleinitrat: Ko., *Fr.* **61**, 376, 377. Potential einer Platin-Sauerstoff-Elektrode in einer 0,5n-Lösung von Natriumbenzoat: v. EULER, OELANDER, *Z. anorg. Ch.* **149**, 17. Potentialdifferenzen an der Grenzfläche zwischen Luft und wäßr. Natriumbenzoat-Lösungen: FRUMKIN, DONDE, KULWARSKAJA, *Ph. Ch.* **123**, 332. Potentiometrische Titration mit 0,28n-Schwefelsäure: KLINKE, *Helv.* **10**, 634. Kataphorese von As_2S_3-Sol in Natriumbenzoat-Lösung: MUKHERJEE, S. G. CHAUDHURY, S. P. CHOUDHURI, *J. indian chem. Soc.* **4**, 496, 504; *C.* **1928** I, 662. Elektroosmose einer wäßr. Lösung von Natriumbenzoat + Natriumhydroxyd: CHOUCROUN, *J. Chim. phys.* **20**, 425. Einw. von flüssigem Schwefeldioxyd auf Natriumbenzoat: EPHRAIM, AELLIG, *Helv.* **6**, 45. Korrosion von Eisen durch wäßr. Natriumbenzoat-Lösung: FRIEND, *Soc.* **119**, 944. Natriumbenzoat verzögert die Korrosion von Metallen durch Spiritus und andere Treibstoffe (Benzol-Verband, D.R.P. 447526, 469921; *C.* **1929** II, 1115). Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: BRUNI, LEVI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **9**, 163; *C.* **1927** II, 513.

Kaliumbenzoate: $KC_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$ (H 107). Nadeln (LANDRIEU, *C. r.* **171**, 1067). — $KC_7H_5O_2$ (H 107; E I 60). Ist entgegen den Angaben von SESTINI (*Bl.* [2] **13**, 488) wasserfrei; Anzeichen für die Existenz eines Hydrats konnten nicht beobachtet werden (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* **121**, 1845). Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser zwischen —0,86° (5,04) und 181° (66,1): S., E., *Soc.* **121**, 1846, 1849. Koagulation von Arsen(III)-sulfid-Hydrosol durch Kaliumbenzoat: MUKHERJEE, CHAUDHURI, *Soc.* **125**, 796. Dichte und Brechungsindices wäßr. Lösungen: LECCE DE GARCÍA, *An. Soc. quim. arg.* 8 [1920], 387. Viscosität und elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: PRIDEAUX, CROOKS, *Trans. Faraday Soc.* **20**, 38; *C.* **1925** I, 2615. Ionenbeweglichkeit in Wasser: PRIDEAUX, CROOKS. Diffusionspotential in wäßr. Lösung bei 18—25°: PR., CR.; PR., *Trans. Faraday Soc.* **24**, 13; *C.* **1928** I, 1150. Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: BRUNI, LEVI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **9**, 163; *C.* **1927** II, 513. — $KC_7H_5O_2 + SO_2$. *B.* Aus Kaliumbenzoat und flüssigem Schwefeldioxyd (EPHRAIM, AELLIG, *Helv.* **6**, 45). Gibt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam Schwefeldioxyd ab; bei 60° wird $^1/_2$ Mol Schwefeldioxyd rasch abgegeben.

Rubidiumbenzoat $RbC_7H_5O_2$ (E I 60). Prismen. Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser zwischen —1,56° (9,41) und 147° (70,3): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* **121**, 1846, 1849. Nimmt in flüssigem Schwefeldioxyd etwas mehr als 1 SO_2 auf und hält bei Zimmertemperatur 1 SO_2 zurück (EPHRAIM, AELLIG, *Helv.* **6**, 49). — Caesiumbenzoat $CsC_7H_5O_2$. Prismen. Löslichkeit in Wasser (g in 100 g Lösung) zwischen —1,22° (9,92) und 124° (81,5): SI., EW., *Soc.* **121**, 1846, 1849. Löslich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber bis grünlichblauer Farbe; über Bildung einer Verbindung mit Schwefeldioxyd vgl. EPH., AE., *Helv.* **6**, 50.

Kupfer(II)-benzoate: $Cu(C_7H_5O_2)_2 + C_7H_6O_2 + {}^1/_2 H_2O$. Grün. Wird bei 130° wasserfrei; gibt schon bei 100° etwas Benzoesäure ab und färbt sich dabei hellblau (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 374). — $Cu(C_7H_5O_2)_2$ (E I 60). Grünblau (E., PF., *Helv.* 8, 374), hell blaugrün (MOHLER, *Helv.* 8, 750). Zersetzt sich bei ca. 200° ohne zu schmelzen (M.). Unlöslich in Wasser, Benzol und Benzin, sehr schwer löslich in Alkohol, Isoamylformiat und Dimethylanilin, schwer in Toluol und Aceton mit grüner Farbe, löslich in Benzaldehyd mit grüner, in Chinolin mit dunkelolivgrüner, in Pyridin, Piperidin und besonders in verd. Ammoniak mit blauer Farbe (M., *Helv.* 8, 741). — $Cu(C_7H_5O_2)_2 + 4H_2O$. Hellblaue Nadeln. Wird bei 105° wasserfrei, gibt bei höherem Erhitzen Benzoesäure ab (E., PF., *Helv.* 8, 374). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,999 g wasserfreies Salz. — Adsorption von Kupfer(II)-benzoat aus wäßr. Lösungen an Aluminiumoxyd: SCHILOW, *Ph. Ch.* **100**, 429. — Verbindung mit Benzaldehyd $Cu(C_7H_5O_2)_2 + C_7H_6O + H_2O$. Zur Zusammensetzung vgl. BRIGGS, SAENGER, WARDLAW, *Soc.* **1931**, 2553. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von reinem Kupfer mit einer Lösung von Benzaldehyd in Toluol auf 50° unter Luftzutritt (BR., S., W.). Entsteht auch bei mehrstündigem Erwärmen von Kupfer(II)-benzoat mit Benzaldehyd in Toluol auf 50° (BR., S., W.). Bläulichgrüne Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Toluol, sehr leicht in wäßr. Ammoniak. Wird durch Äther oder Alkohol in Kupfer(II)-benzoat und Benzaldehyd zerlegt. Schmilzt beim Erhitzen unter Ausstoßung weißer, nach Benzaldehyd riechender Dämpfe zu einer braunen Flüssigkeit,

die bei 70—80° Benzol, bei 245° Benzoesäure, bei 300° Phenol abgibt und einen Rückstand von metallischem Kupfer hinterläßt. Gibt beim Behandeln mit Salzsäure oder bei der Destillation mit Wasserdampf Benzoesäure. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht ein Natriumbenzoat und Kupfer enthaltender schwarzer Rückstand. — Verbindungen von der Zusammensetzung des Benzaldehydkupfers (BERNOULLI, SCHAAF, *Helv.* **5**, 726; SCH., *Helv.* **6**, 535) konnten nicht erhalten werden (BR., S., W.). — Verbindungen von Kupfer(II)-benzoat mit Pyridin: $Cu(C_7H_5O_2)_2 + C_5H_5N$. *B.* Man löst das bei der Darstellung der Verbindung mit Benzaldehyd (S. 84) erhaltene Rohprodukt in heißem Pyridin und filtriert in überschüssiges Toluol, wäscht mit Toluol und erhitzt unter Zusatz von etwas Toluol auf 150° (BRIGGS, SAENGER, WARDLAW, *Soc.* **1931**, 2555). Durch Erhitzen von Kupfer mit Benzaldehyd und Pyridin in Stickstoff-Atmosphäre und Eindampfen der erhaltenen Lösung bei 130° (BR., S., W.). Smaragdgrüne Krystalle. — $Cu(C_7H_5O_2)_2 + 2C_5H_5N + H_2O$. *B.* Beim Auflösen von Kupfer(II)-benzoat oder der Verbindung mit Benzaldehyd in warmem Pyridin (BR., S., W., *Soc.* **1931**, 2554). Gibt beim Erhitzen erst das vorangehende Salz, dann Kupfer(II)-benzoat, zuletzt metallisches Kupfer. — Über eine Verbindung von Kupfer(II)-benzoat mit Pyridin (Benzaldehydkupferpyridin) vgl. ferner SCHAAF, *Helv.* **6**, 537; vgl. a. MOHLER, *Helv.* **8**, 750.

Silberbenzoat $AgC_7H_5O_2$ (H 107). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 2,17 g (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 375); bei 25° lösen sich in 1 Liter Wasser 0,0114, in 1 Liter Alkohol 0,0035 Mol (LARSSON, *Svensk kem. Tidskr.* **39**, 122; *C.* **1927** II, 1231; *Chem. Abstr.* **22** [1928], 1886). Adsorption aus wäßr. Lösungen an Silberjodid: BEEKLEY, TAYLOR, *J. phys. Chem.* **29**, 947. Schwärzt sich langsam am Licht (E., PF.). Über Bildung eines unbeständigen Silbersols bei der Einw. von Wasserstoff auf Silberbenzoat in siedendem Benzol vgl. GILES, SALMON, *Soc.* **123**, 1605. Einw. von Jod s. S. 80.

Magnesiumbenzoat $Mg(C_7H_5O_2)_2 + 4H_2O$ (H 107). Gibt bei 120° 3,5 H_2O ab und zersetzt sich von 130° an (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 373). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 320° (Maquennescher Block) (IWANOW, *Bl.* [4] **43**, 447). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 63,6 g wasserfreies Salz (E., PF.). — Magnesiumbromid-benzoat $BrMgC_7H_5O_2$ oder $Mg(C_7H_5O_2)_2 + MgBr_2$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd in Äther bei —20° (IWANOW, *Bl.* [4] **45**, 443, 445). Sehr hygroskopisches Pulver. — Magnesiumjodid-benzoat $IMgC_7H_5O_2$ oder $Mg(C_7H_5O_2)_2 + MgI_2$. *B.* Aus Phenylmagnesiumjodid und Kohlendioxyd in Äther (GILMAN, HOYLE, *Am. Soc.* **44**, 2625 Anm. f.). Gibt mit Diäthylsulfat Benzoesäureäthylester.

Calciumbenzoate: $Ca(C_7H_5O_2)_2 + C_7H_6O_2$ (DE JONG, *B.* **56**, 822). — $Ca(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Blättchen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 28,3 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 372). — $Ca(C_7H_5O_2)_2 + 3H_2O$ (H 107; E I 60). Elektrische Doppelbrechung einer Suspension in Toluol: PROCOPIU, *C. r.* **172**, 1173; *Ann. Physique* [10] **1**, 248. — Strontiumbenzoate: $Sr(C_7H_5O_2)_2 + C_7H_6O_2$. Nadeln (DE JONG, *B.* **56**, 822). — $Sr(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$ (H 108). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 49,5 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 372). — Bariumbenzoate: $Ba(C_7H_5O_2)_2 + 2C_7H_6O_2$. Nadeln (DE JONG, *B.* **56**, 822). — $Ba(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$ (H 108). Gibt bei 120° das Krystallwasser ab und nimmt es an feuchter Luft rasch wieder auf (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 372). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 49,6 g wasserfreies Salz (E., PF.). Hydrolytische Adsorption aus wäßr. Lösungen an aktivierte Zuckerkohle: BARTELL, MILLER, *Am. Soc.* **45**, 1111; MILLER, *Am. Soc.* **46**, 1155. Hydrierung s. S. 80.

Zinkbenzoat $Zn(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$ (vgl. H 108). Zur Zusammensetzung vgl. EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 374. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 20,5 g wasserfreies Salz (E., PF.). Hydrierung s. S. 80. Verwendung in der Kautschukindustrie: GOODRICH Co., A. P. 1592853; *C.* **1926** II, 2752. — Cadmiumbenzoat $Cd(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$ (H 108). Blättchen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 33,4 g wasserfreies Salz (E., PF., *Helv.* 8, 374). — Quecksilber(II)-benzoat $Hg(C_7H_5O_2)_2$ (H 108; E I 60). Fluoresciert bei Ultraviolett-Bestrahlung ($\lambda = 365\ \mu$) violett (BAYLE, FABRE, *C. r.* **178**, 634; *Bl.* [4] **37**, 108). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 2,09 g wasserfreies Salz (E., PF., *Helv.* 8, 369). — „Äthylmercaptoquecksilberbenzoat“ $C_2H_5 \cdot S \cdot HgC_7H_5O_2$. *B.* Beim Fällen einer wäßr. Lösung von Quecksilberäthylmercaptid und Quecksilberacetat mit Natriumbenzoat (SACHS, *Z. anorg. Ch.* **135**, 280). Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 130—140°, wird gegen 160° wieder fest und zersetzt sich bei ca. 170°. Unlöslich in Natronlauge. Wird bei der Einw. von Schwefelammonium sofort schwarz, nach einiger Zeit rot. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Anhydro-2-hydroxymercuri-benzoesäure, Quecksilbersulfid und geringen Mengen Benzoesäure, Äthylbenzoat, Diäthylsulfid, Diäthyldisulfid und Quecksilber.

Basisches Aluminiumbenzoat $HO \cdot Al(C_7H_5O_2)_2$(?). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Dibenzoylperoxyd in Benzol, zuletzt auf dem Wasserbad (GELISSEN, HERMANS, *B.* **58**, 480). Fast farblos. Löst sich in siedender verdünnter Salpetersäure fast vollständig unter Bildung von Benzoesäure. — Thallium(I)-benzoat. Blättchen

(aus Wasser oder Alkohol). F: 340—345° (korr.) (WALTER, *B.* **59**, 970). — Zirkon(IV)-benzoat $Zr(C_7H_5O_2)_4$. Nadeln. Unlöslich in Benzol (JANTZSCH, *J. pr.* [2] **115**, 14).

Bleibenzoate: $Pb(C_7H_5O_2)_2$ (E I 61). 1 Liter der gesättigten wäßrigen Lösung enthält bei 18° 1,65 g (AUERBACH, WEBER, *Z. anorg. Ch.* **147**, 75), bei 20° 1,79 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 374). Löslichkeit in 0,01 n-Salzsäure, in Natrium- und Ammoniumacetat-Lösung und in 50%igem Alkohol bei 18°: AU., W. — $Pb(C_7H_5O_2)_2+H_2O$ (H 109). Vgl. dazu EPHRAIM, PFISTER. — Bleibenzoat verfärbt sich bei der Einw. von tropischem Sonnenlicht (SANYAL, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **128**, 215).

Wismutbenzoate: $Bi(C_7H_5O_2)_3$ (H 108; E I 61). Röntgen-Luminescenzspektrum: DE BEAUJEU, *J. Phys. Rad.* [6] 4 [1923], 262. Hydrolyse durch Wasser unter verschiedenen Bedingungen: PERLING, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 433; *C.* **1922** I, 548. — Über basische Wismutbenzoate (GODFRIN, *C.* **1910** II, 1907) vgl. noch PERLING; PICON, *J. Pharm. Chim.* [8] **3**, 148; *C.* **1926** II, 2614. Physiologisches Verhalten eines basischen Wismutbenzoats: GORDONOFF, *Arch. Dermatol.* **150**, 282; *C.* **1926** II, 611.

$Mo^{III}OC_7H_5O_2$. Braungelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser; wird durch Wasser allmählich hydrolysiert (WARDLAW, WORMELL, *Soc.* **1927**, 1090). — Uranylbenzoate: $UO_2(C_7H_5O_2)_2+C_7H_6O_2 = H[UO_2(C_7H_5O_2)_3]$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther; wird durch Wasser und Äther zersetzt (COURTOIS, *Bl.* [4] **33**, 1763, 1770). — $NH_4[UO_2(C_7H_5O_2)_3]$. Gelbe Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol (WEINLAND, HAGER, *Z. anorg. Ch.* **160**, 201). — $UO_2(C_7H_5O_2)_2$. Gelbe Krystalle (C., *Bl.* [4] **33**, 1762, 1767). Röntgen-Luminescenzspektrum: DE BEAUJEU, *J. Phys. Rad.* [6] 4 [1923], 259. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 18° 3,2 g; sehr leicht löslich in Methanol, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln (C.). Zersetzt sich bei 150° langsam (C., *Bl.* [4] **33**, 1768). Beim Eindampfen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbad entsteht das Salz $UO_2(C_7H_5O_2)_2+UO_3+H_2O$ (s. u.); nicht näher beschriebene basische Salze entstehen auch bei längerem Aufbewahren der wäßr. Lösung (C., *Bl.* [4] **33**, 1768, 1780). Die alkoh. Lösung scheidet im Sonnenlicht ein Hydrat von U_3O_8 aus (C., *Bl.* [4] **33**, 1768, 1780). Die wäßr. Lösung gibt beim Behandeln mit Äther das Salz $UO_2(C_7H_5O_2)_2+2(C_2H_5)_2O$ (s.u.) (C., *Bl.* [4] **33**, 1768). — $UO_2(C_7H_5O_2)_2+H_2O$. Gelb, mikrokrystallinisch. Ist bis 300° ziemlich beständig (MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 240, 259). Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. — $UO_2(C_7H_5O_2)_2+2H_2O$. Krystalle. Verwittert rasch an der Luft (COURTOIS, *Bl.* [4] **33**, 1769). Löslich in absol. Äther unter Umwandlung in $UO_2(C_7H_5O_2)_2+2(C_2H_5)_2O$. — $UO_2(C_7H_5O_2)_2+C_2H_5\cdot OH$. Gelbliche Krystalle. Wird bei 100° ziemlich rasch alkoholfrei; gibt den Alkohol im Vakuum über Schwefelsäure sehr langsam und nur zum Teil ab (C., *Bl.* [4] **33**, 1765). 100 cm^3 alkoh. Lösung enthalten bei 18° 10,2 g; löst sich in siedendem Chloroform zu etwa 2%; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. — $UO_2(C_7H_5O_2)_2+2(C_2H_5)_2O$. Gelbe Krystalle (C., *Bl.* [4] **33**, 1766, 1780). Wird bei 100° rasch, im Vakuum über Schwefelsäure langsam ätherfrei. — $UO_2(C_7H_5O_2)_2+UO_3+H_2O$. Gelb, krystallinisch (C., *Bl.* [4] **33**, 1768).

Manganbenzoate: $Mn(C_7H_5O_2)_2+2H_2O$ (E I 61). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 48,2 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 373). — $Mn_3^{III}(C_7H_5O_2)_6(OH)_3+C_2H_5\cdot OH$. Dunkel weinrote Prismen. Verwittert rasch zu einem hellroten Pulver (WEINLAND, FISCHER, *Z. anorg. Ch.* **120**, 168, 178). Löslich in absol. Alkohol. — Verbindungen basischer Mangan(III)-benzoate mit Pyridin s. bei Pyridin, Syst. Nr. 3051.

Eisenbenzoate (H 108; E I 61). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 59 (Eisen), Teil B [Berlin 1932], S. 542. — Bei der Oxydation von Eisen(II)-benzoat wird ein geringer Teil der Benzoesäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd zersetzt (ZETZSCHE, *A.* **435**, 239). Hydrierung von Eisen(II)-benzoat s. S. 80. — Magnetische Susceptibilität komplexer Eisen(III)-benzoate: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6**, 487; *C.* **1928** II, 2626.

Kobalt(II)-benzoate $Co(C_7H_5O_2)_2+aq$ (H 108; E I 61). Bei der Umsetzung von Natriumbenzoat mit Kobalt(II)-chlorid erhält man in der Kälte das Tetrahydrat (farblose bis graue Krystalle, löslich in Wasser mit rosa Farbe), bei Siedetemperatur das Dihydrat (graue, schwach rosa getönte Krystalle); das durch Trocknen der Hydrate bei 120° erhaltene wasserfreie Salz ist blauviolett (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 373). 1 Liter wasserfreier Lösung enthält bei 20° 10,1 g wasserfreies Salz. — Nickel(II)-benzoat $Ni(C_7H_5O_2)_2+3H_2O$ (vgl. H 108; E I 61). Wird bei 105° wasserfrei (E., PF.). Krystalle. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 12,9 g wasserfreies Salz. Hydrierung s. S. 80.

Benzoat des Dimethyltellurdihydroxyds s. E II 1, 280. — Verbindung mit 4-Nitro-benzoesäure s. bei dieser, Syst. Nr. 938. — Benzoat des Harnstoffs $CH_4ON_2+C_7H_6O_2$ (H 108). Die Existenz dieser Verbindung ist fraglich (OSAKA, ANDO, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* **5**, 171; *C.* **1926** I, 633). — Verbindung mit Propylamin und Wismutbromid $C_7H_6O_2+C_3H_9N+BiBr_3$. Gelbliche Nadeln (VOURNAZOS, *C. r.* **176**, 1557, 1558). Zersetzt sich bei der Einw. von Wasser oder Alkohol. — Triäthylblei-benzoat $(C_2H_5)_3Pb\cdot C_7H_5O_2$. F: 127° (BROWNE, REID, *Am. Soc.* **49**, 837). [OSTERTAG]

Funktionelle Derivate der Benzoesäure.

Benzoesäureester acyclischer und isocyclischer Monooxy-Verbindungen.

Benzoesäuremethylester, Methylbenzoat $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 109; E I 61). *V.* In den Blütenextraktölen von Polianthes tuberosa L. (ELZE, *Riechstoffind.* **3**, 154; *C.* **1928** II, 2198) und von Narcissus Jonquilla L. (v. SODEN, *J. pr.* [2] **110**, 277). — *B.* Bei allmählichem Erhitzen von Benzoesäure mit Dimethylsulfat oder mit Kaliummethylsulfat auf 200° (SIMON, *C. r.* **176**, 585, 586). Beim Leiten von Methylchlorid über feinkrystallinisches Natriumbenzoat bei 300—305° (WHISTON, *Soc.* **117**, 189). Beim Schütteln von Benzoesäureäthylester mit Kaliummethylat-Lösung (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* **43**, 949). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Benzonitril in siedendem absolutem Methanol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 170).

Physikalische Eigenschaften. Kp_{760}: 199,45° (LECAT, *R.* **47**, 16). D_4^{20}: 1,0785 (POUND, *J. phys. Chem.* **30**, 794). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2119. Ultrarot-Absorptionsspektrum zwischen 1,0 und 2,3 μ: SMITH, BOORD, *Am. Soc.* 48, 1515. Lichtstreuung in dampfförmigem Methylbenzoat: RAO, *Indian J. Phys.* **2**, 84; *C.* **1928** I, 1838; in flüssigem Methylbenzoat: BANERJEE, *Indian J. Phys.* **2**, 57; *C.* **1928** I, 1838. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Methylbenzoat: SOGANI, *Indian J. Phys.* **2**, 105; *C.* **1928** I, 470; KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **2**, 363; *C.* **1928** I, 2694. Dielektr.-Konst. bei 20°: 6,63, bei 30°: 6,75, bei 40°: 6,52, bei 50°: 6,03 (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 154). Dipolmoment: 1,8 D (verd. Lösung; Benzol) (EST., *Ph. Ch.* [B] **1**, 158, 424).

Zustandsdiagramm des Systems Methylbenzoat-Methanol-Wasser bei 15°, 25° und 35°: GILBERT, LAUER, *J. phys. Chem.* **31**, 1051. Methylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope s. in untenstehender Tabelle. Dichte von Gemischen mit Benzol zwischen 20° und 50°: ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 154. Grenzflächenspannung gegen Wasser, verd. Salzsäure und verd. Natronlauge bei 30°: POUND, *J. phys. Chem.* **30**, 794. Adsorption an Tierkohle: DRIVER, FIRTH, *Soc.* **121**, 2410. Dielektr.-Konst. von Gemischen mit Benzol bei 12°: KERR, *Soc.* **1926**, 2798; zwischen 20° und 50°: EST. Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwischen wäßr. Methylbenzoat-Lösung und Luft: FRUMKIN, DONDE, KULVARSKAYA, *Ph. Ch.* **123**, 332.

Katalytische Wirkung auf die Vereinigung von Chlor mit Schwefeldioxyd zu Sulfurylchlorid: DURRANS, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 349 T; *C.* **1927** I, 10.

Methylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Methylbenzoat	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Methylbenzoat
Wasser [4])	99,08	20,8	m-Kresol [6])	204,6	37
n-Octylalkohol [1])	194,35	36	Glykol [4])	182,2	63,5
Linalool [3])	197,8	42	Acetamid [2])	193,8	85
4-Chlor-phenol [5])	220,75	21	Propionamid [4])	197,0	87
o-Kresol [6])	200,3	79	Malonester [3])	198,2	46

[1]) LECAT, *R.* **45**, 622. — [2]) L., *R.* **47**, 16. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 172, 175. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 25, 69, 151. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** [1928], 19. — [6]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 113, 114.

Chemisches und biochemisches Verhalten. Methylbenzoat gibt beim Erhitzen mit Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol und folgenden Behandeln mit Wasser wenig Benzoin (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **50**, 2768). Bei der Nitrierung von Methylbenzoat mit Salpetersäure (D^{14}: 1,517) entstehen bei 0° und 25° 72,6 bzw. 69,7% 3-Nitro-benzoesäuremethylester und 27,4 bzw. 30,3% 2- und 4-Nitro-benzoesäuremethylester (ZAKI, *Soc.* **1928**, 983). Geschwindigkeit der Verseifung von Methylbenzoat in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart oder Abwesenheit von 0,1 n-Salzsäure bei 80,2°: BERGER, *R.* **43**, 171, 173; in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Salzsäure bzw. Natriumacetat + Essigsäure bei 80°: BOLIN, *Z. anorg. Ch.* **177**, 229. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-methylalkoholische Schwefelsäure: BRANCH, MCKITTRICK, *Am. Soc.* **45**, 324; durch wäßrig-methylalkoholische Kalilauge bei 30°: JONES, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **123**, 2696; durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *Ar.* **1929**, 546. Gibt bei der Einw. von Quecksilber(II)-acetat in siedendem Eisessig hauptsächlich 2-Acetoxymercuri-benzoesäure-methylester, der bei nachfolgender Umsetzung mit Natriumchlorid in 2-Chlormercuri-benzoesäure-methylester (Syst. Nr. 2354) übergeht, und geringere Mengen (nicht rein erhaltenen) 2.4(?)-Bis-acetoxymercuribenzoesäure-methylester (SCHOELLER, SCHRAUTH, HUETER, *B.* **53**, 636). Umesterung bei der Einw. von Äthylalkohol und anderen primären Alkoholen in Gegenwart der entsprechenden

Kaliumalkylate: REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* **43**, 948; bei der Umsetzung mit Benzylbenzoat in Gegenwart von Natriummethylat, mit Glykol in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Chloroform und mit Glycerin oder Isopropylidenglycerin in Gegenwart von Natriummethylat: E. FISCHER, *B.* **53**, 1638, 1640, 1641. Methylbenzoat gibt mit Äthylamin oder Isoamylamin beim Überleiten über Aluminiumoxyd bei 470—500° Benzonitril, Methanol und Äthylen bzw. 2-Methyl-pentene (MAILHE, *C. r.* **170**, 814; *A. ch.* [9] **13**, 224, 226).

Über Hydrolyse durch Extrakte aus normalen und pathologischen Geweben unter verschiedenen Bedingungen vgl. NOYES, SUGIURA, FALK, *J. biol. Chem.* **55**, 660; **59**, 189, 214, 227; **62**, 698; *Am. Soc.* **46**, 1886; N., F., *J. biol. Chem.* **62**, 688. Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 319. Einfluß auf das Wachstum von Lupinen-Keimlingen: MACHT, LIVINGSTON, *J. gen. Physiol.* **4**, 580; *C.* **1922** III, 1091. Entwicklungshemmende Wirkung auf Penicillium glaucum: SABALITSCHKA, DIETRICH, BÖHM, *Pharm. Ztg.* **71**, 834; *C.* **1926** II, 1959.

Verbindung mit Aluminiumchlorid. Krystalle (COOK, CHAMBERS, *Am. Soc.* **43**, 339). — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $2C_8H_8O_2 + SnCl_4$. Blättchen. F: 62° (HIEBER, *A.* **439**, 118). Ziemlich leicht löslich in Äthylenbromid. Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid: H.

Benzoesäureäthylester, Äthylbenzoat $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 110; E I 62). *B.* Beim Kochen von Benzaldehyd mit überschüssigem Natriumcyanid in Alkohol (LACHMAN, *Am. Soc.* **46**, 721). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf Benzaldehyd in absol. Alkohol (VERLEY, *Bl.* [4] **41**, 789). Bei der Einw. von Äthylalkohol auf Benzil in Gegenwart von Natriumnitromethan oder Natriumnitroäthan (KASIWAGI, *C. r.* **184**, 36; *Bl. chem. Soc. Japan* **2** [1927], 204) und in Gegenwart von Kaliumcyanid bei gewöhnlicher Temperatur oder von Blausäure bei 125° (LACHMAN, *Am. Soc.* **45**, 1526). Aus Benzoin und Äthylalkohol beim Erhitzen in Gegenwart von Blausäure auf 130—150° (L., *Am. Soc.* **45**, 1534) und beim Kochen mit überschüssigem Natriumcyanid (L., *Am. Soc.* **46**, 721). Durch Erwärmen von Benzoesäure mit Alkohol, wasserfreiem Aluminiumsulfat und wenig Schwefelsäure auf 100° (KOTAKE, FUJITA, *Bl. phys. chem. Res. Tokyo* **1**, 65; *C.* **1928** II, 1545). Durch Kochen von Benzoesäure mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester in Sodalösung (FINZI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 49; *C.* **1925** I, 2491). Bei der Einw. von Diäthylsulfat auf Magnesiumjodid-benzoat in Äther (GILMAN, HOYLE, *Am. Soc.* 44, 2623). Beim Schütteln von Methylbenzoat mit Alkohol in Gegenwart von wenig Kaliumäthylat (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* **43**, 948). Entsteht aus Dibenzoylperoxyd beim Kochen mit absol. Alkohol, neben anderen Produkten (GELISSEN, HERMANS, *B.* **58**, 768) und bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in Benzol + Äther bei 0° bis —5° (GILMAN, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2818). Bildet sich aus Benzoylchlorid und Äther (H 110) auch in Gegenwart von Zink (neben anderen Produkten) sowie von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid (KAUFMANN, FUCHS, *Ar.* **1924**, 123, 124). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von Benzonitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 171). Beim Behandeln von Benzoylcyanid mit alkoh. Kalilauge (LACHMAN, *Am. Soc.* **45**, 1526).

Physikalische Eigenschaften. E: —34,6° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 392; *C.* **1923** III, 1137). Kp_{760}: 212,9 ± 0,1° (KENDALL, BRAKELEY, *Am. Soc.* **43**, 1827); Kp_{760}: 212,08°; Kp_{14}: 94,05° (BRAUER bei v. RECHENBERG, *J. pr.* [2] **101**, 118); Kp_{10}: 85° (OLSSON, *Ph. Ch.* **125**, 247). D_4^{18}: 1,0498 (O.); D_4^{25}: 1,0458 (K., BR.). Viscosität bei 10°: 0,0288, bei 15°: 0,0255, bei 20°: 0,0224 (DUMMER, *Z. anorg. Ch.* **109** [1919], 49); bei 25°: 0,01982 g/cm sec (K., BR.). n_D^{18}: 1,5068 (O.).

Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Methanol und Hexan: SCHEIBE, *B.* **59**, 2623; vgl. a. BRODE, *J. phys. Chem.* **30**, 61. Ultrarot-Absorptionsspektrum zwischen 0,7 und 2,5 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **51**, 1386. Tesla-Luminescenzspektrum: MC VICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* **123**, 2153. Elliptische Polarisation von linear polarisiertem Licht bei der Reflexion an der Oberfläche von Äthylbenzoat: BOUHET, *C. r.* **185**, 201. Lichtstreuung in flüssigem Äthylbenzoat: MARTIN, *J. phys. Chem.* **24**, 487, 489; BANERJEE, *Indian J. Phys.* **2**, 57; *C.* **1928** I, 1838. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Äthylbenzoat: SOGANI, *Indian J. Phys.* **2**, 105; *C.* **1928** I, 470; KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **2**, 363; *C.* **1928** I, 2694. Zerstäubung von Äthylbenzoat-Tropfen unter der Einw. elektrischer Felder: RUFF, NIESE, THOMAS, *Ann. Phys.* [4] **82**, 632. Dipolmoment: 1,8 D (verd. Lösung; Benzol) (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 424). Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: KENDALL, GROSS, *Am. Soc.* **43**, 1428; K., BRAKELEY, *Am. Soc.* **43**, 1827.

Lösungsvermögen für 2-, 3- und 4-Nitro-benzylchlorid bei 30°: McCOMBIE, SCARBOROUGH, SMITH, *Soc.* **1927**, 809. Äthylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope s. in der Tabelle auf S. 89. Dichte von Gemischen mit Essigsäure und Trichloressigsäure: KENDALL, BRAKELEY, *Am. Soc.* **43**, 1828; mit Äthylacetat und Benzylbenzoat: KE., WRIGHT, *Am. Soc.* **42**, 1780; mit Chinolin: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 218. Viscosität von Gemischen mit Essigsäure und Trichloressigsäure: KE., BR.; mit Äthylacetat und Benzylbenzoat: KE., WR.; MACLEOD, *Trans. Faraday Soc.* **20**,

Äthylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} 0	Gew.-% Äthylbenzoat	Komponente	Kp_{760} 0	Gew.-% Äthylbenzoat
Wasser [2]	99,40	16	m-Kresol [4]	212,75	91
Nitrobenzol [3]	210,6	19	Glykol [1].	186,1	53,5
α-Terpineol [3]	212,55	98	Acetamid [1]	200,85	76
4-Chlor-phenol [1] . . .	224,9	40	Propionamid [1]	200,5	75

[1]) LECAT, *R.* **47**, 15, 16, 18. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** [1927], 69; vgl. FAILLEBIN, *Bl.* [4] **29**, 273. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** [1928], 15, 16. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 113.

352, 353; *C.* **1925** I, 2526. Adsorption des Dampfes an Tierkohle: ALEXEJEWSKI, Ж. **55**, 417; *C.* **1925** II, 642.

Brechungsindices von Gemischen mit Methanol, Aceton, Äthylacetat, Nitrobenzol und Benzotrichlorid: DUMMER, *Z. anorg. Ch.* **109** [1919], 49; mit Chinolin: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 218. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig Äthylbenzoat zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). Dielektr.-Konst. von Gemischen mit Benzol: KERR, *Soc.* **1926**, 2798; ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 424. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Essigsäure und Trichloressigsäure bei 25° bzw. 60°: KENDALL, GROSS, *Am. Soc.* **43**, 1428. Magnetische Doppelbrechung von Gemischen mit Nitrobenzol: SZIVESSY, RICHARTZ, *Ann. Phys.* [4] **86**, 411, 414.

Chemisches und biochemisches Verhalten. Einfluß verschiedener Aluminiumoxyd-Katalysatoren auf die Zersetzung von Äthylbenzoat bei 490°: ADKINS, NISSEN, *Am. Soc.* **46**, 141. Bei der Einw. von elektrischen Funken auf Äthylbenzoat-Dampf entstehen Acetylen, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und geringere Mengen Methan (POMA, BASSI, *G.* **51** II, 77). Entzündungstemperatur von Äthylbenzoat in Luft: MASSON, HAMILTON, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 814; *C.* **1928** II, 1986. Äthylbenzoat gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol und nachfolgenden Verseifung Hexahydrobenzoesäure und wenig Δ^2(oder Δ^3)-Tetrahydrobenzylalkohol (DE POMMEREAU, *C. r.* **174**, 686; *Bl.* [4] **31**, 692). Bei der Nitrierung von Äthylbenzoat mit Salpetersäure (D^{14}: 1,517) entstehen bei 0° und 25° 69,9 bzw. 66,3% 3-Nitro-benzoesäureäthylester und 30,1 bzw. 33,7% 2- und 4-Nitro-benzoesäureäthylester (ZAKI, *Soc.* **1928**, 983); Mengenverhältnis von 3- und 2-Nitro-benzoesäureäthylester bei der Nitrierung bei —40°, 0° und 30°: SCHEFFER, BRANDSMA, *R.* **45**, 531. Geschwindigkeit der Verseifung in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Salzsäure, Essigsäure oder Natriumacetat + Essigsäure bei 80°: BOLIN, *Z. anorg. Ch.* **177**, 232. Geschwindigkeit der Spaltung durch Bromwasserstoff in Eisessig bei 16—18°: TRONOW, Mitarb., Ж. **59**, 553. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 20°: OLSSON, *Ph. Ch.* **125**, 248; bei 30°: KINDLER, *A.* **450**, 15; *Ar.* **1929**, 543; durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 30°: CASHMORE, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **119**, 977; durch wäßrig-alkoholische Lösungen von Lithiumhydroxyd und Tetraäthylammoniumhydroxyd: CASH., MCC., SC., *Soc.* **123**, 204, 205. Über Einw. von metallischem Kalium auf Äthylbenzoat in Äther vgl. SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 403. Beim Kochen mit Magnesium-amid-jodid $Mg(NH_2)I$ in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man Dibenzamid und wenig Benzamid (ODDO, CALDERARO, *G.* **53**, 72). Wärmetönung bei der Einw. von Äthylbenzoat auf ätherfreies Magnesium-jodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 748. Äthybenzoat gibt mit p-Tolylmercapto-magnesiumjodid (E II **6**, 393) in Äther Monothiobenzoesäure-S-p-tolylester (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 859). Äthylbenzoat kondensiert sich mit Äthylacetat in Gegenwart von Natrium oder alkoholfreiem Natriumäthylat zu Benzoylessigsäureäthylester (CLAISEN, LOWMAN, *B.* **20** [1887], 653, 654; vgl. H **10**, 674); über Einw. von Äthylbenzoat auf das Reaktionsprodukt aus Äthylacetat und Kalium vgl. SCHEIBLER, ZIEGNER, *B.* **55**, 798. Gibt bei der Einw. von Propiolsäureäthylester in Gegenwart von Natrium in Äther neben öligen Produkten und Schmieren ein neutrales Kondensationsprodukt, das bei der Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe sehr geringe Mengen Phenylpropiolsäureäthylester, bei der Hydrolyse mit kalter methylalkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Reduktion nach CLEMMENSEN γ-Phenyl-buttersäure liefert (INGOLD, *Soc.* **127**, 1205). Beim Leiten von Äthylbenzoat und 4-Amino-heptan über Aluminiumoxyd bei 480° entsteht Benzonitril (MAILHE, *C. r.* **170**, 815).

Über Hydrolyse durch Extrakte aus normalen und pathologischen Geweben unter verschiedenen Bedingungen vgl. NOYES, SUGIURA, FALK, *J. biol. Chem.* **55**, 660; **59**, 189, 214, 227; **62**, 698; *Am. Soc.* **46**, 1886; N., F., *J. biol. Chem.* **62**, 688. Physiologisches Verhalten:

H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 319.

Verbindung mit Zinkchlorid $6C_9H_{10}O_2+ZnCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Äther bei Gegenwart von Zink, neben anderen Produkten (KAUFMANN, FUCHS, *Ar.* **1924**, 122). Nadeln. Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt. — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $2C_9H_{10}O_2+SnCl_4$ (E I 63). F: 40° (HIEBER, *A.* **439**, 118). Leicht löslich in indifferenten Lösungsmitteln. Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid: H.

Benzoesäure-[β-chlor-äthylester], [β-Chlor-äthyl]-benzoat $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (H 112). *B.* Aus Benzoylchlorid und Äthylenchlorhydrin auf dem Wasserbad (KIRNER, *Am. Soc.* 48, 2751; JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1535). — Kp_{752}: 256—257° (J., M.); Kp_3: 118° bis 120° (K.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton bei 50° und 60°: KIRNER.

Benzoesäurepropylester, Propylbenzoat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 112; E I 63). *B.* Beim Schütteln von Methylbenzoat mit Propylalkohol in Gegenwart von Kaliumpropylat (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* **43**, 949). Beim Erwärmen von Benzamidsulfat mit Propylalkohol auf 90—95° (ROESSLER & HASSLACHER Chemical Co., D.R.P. 463721; *Frdl.* **16**, 201). — Kp_{760}: 230,85° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 [1928], 18). Propylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope s. in untenstehender Tabelle. — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäurepropylester und an 2- und 4-Nitro-benzoesäurepropylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14}: 1,517) bei 0° und 25°: ZAKI, *Soc.* **1928**, 983. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge: KINDLER, *Ar.* **1929**, 546.

Propylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Propylbenzoat	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Propylbenzoat
Wasser [2])	99,7	9,1	Glykol [1])	190,35	45
Decylalkohol [2])	230,7	75	Glycerin [4])	228,8	92
4-Chlor-phenol [3])	234,2	78	Carvon [2])	231,5(?)	50
Thymol [2])	235,5	45	Acetamid [3])	209,0	62

[1]) LECAT, *R.* **47**, 15. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** [1926], 175, 292. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 69, 151, 155. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** [1928], 18.

Benzoesäure-[γ-chlor-propylester], [γ-Chlor-propyl]-benzoat $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus γ-Chlor-propylalkohol und Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (KIRNER, *Am. Soc.* 48, 2751). — Kp_2: 133—134°. — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton bei 25° und 35°: KIRNER.

Benzoesäure-[γ-brom-propylester], [γ-Brom-propyl]-benzoat $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ (H 112; E I 63). Gibt mit Ammoniak in Benzol bei 100° geringe Mengen nicht näher beschriebenen Benzoesäure-[γ-amino-propylester] und andere Produkte (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* **54**, 689). Reagiert unter gleichen Bedingungen mit Methylamin unter Bildung von Methyl-bis-[γ-benzoyloxy-propyl]-amin und wenig [γ-Methylamino-propyl]-benzoat. Beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad und folgenden Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhält man N-[γ-Oxy-propyl]-anilin und sehr geringe Mengen N.N-Bis-[γ-oxy-propyl]-anilin (Syst. Nr. 1602).

[β.γ-Dibrom-propyl]-benzoat, Glycerin-α.β-dibromhydrin-α'-benzoat $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dibrom-propanol-(1) mit Benzoylchlorid auf 140° (PHILIPPI, SEKA, *A.* **433**, 91). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{20}: 176° (PH., S.). — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft braun (PH., S.). Liefert beim Erhitzen mit Phthalimid-Kalium auf 170° 1(oder 2)-Benzoyloxy-2.3(oder 1.3)-diphthalimido-propan (Syst. Nr. 3210) (FAIRBOURNE, COWDREY, *Soc.* **1929**, 134).

Benzoesäureisopropylester, Isopropylbenzoat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 112; E I 63). Zerfällt beim Leiten über Thoriumoxyd bei 400° in Benzoesäure und Propylen (MAILHE, *Caoutch. Guttap.* **22**, 12938; *C.* **1926** I, 1961). Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäureisopropylester und an 2- und 4-Nitro-benzoesäureisopropylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14}: 1,517) bei 0°: ZAKI, *Soc.* **1928**, 983. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge: KINDLER, *Ar.* **1929**, 546.

Benzoesäurebutylester, Butylbenzoat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$ (H 112). *B.* Beim Schütteln von Methylbenzoat mit Butylalkohol in Gegenwart von Kaliumbutylat

(REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* **43**, 949). — E: —22,4° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 69; *C.* **1921** III, 288). Kp_{760}: 250,3° (TI.). Bildet azeotrope Gemische mit Wasser (Kp_{760}: 99,88°; 6 Gew.-% Butylbenzoat), Glykol (Kp_{760}: 193,2°; 32 Gew.-% Butylbenzoat), Glycerin (Kp_{760}: 243°; 83 Gew.-% Butylbenzoat) und Acetamid (Kp_{760}: 214°; 51 Gew.-% Butylbenzoat) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 151; **48** [1928], 18, 121). — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäurebutylester und an 2- und 4-Nitro-benzoesäurebutylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14}: 1,517) bei 0° und 25°: ZAKI, *Soc.* **1928**, 988. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge: KINDLER, *Ar.* **1929**, 546.

Benzoesäure-sek.-butylester, sek.-Butyl-benzoat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ (H 112). Kp_{50}: 148—151° (ZAKI, *Soc.* **1928**, 988). — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäure-sek.-butylester und an 2- und 4-Nitro-benzoesäure-sek.-butylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14}: 1,517) bei 0°: Z., *Soc.* **1928**, 983. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge: KINDLER, *Ar.* **1929**, 546.

[1.1.1-Trichlor-butyl-(2)]-benzoat, Benzoat des Trichlormethyl-äthyl-carbinols $C_{11}H_{11}O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CCl_3) \cdot C_2H_5$. Kp_{680}: 217—218° (HOWARD, *Am. Soc.* **48**, 775).

Benzoesäureisobutylester, Isobutylbenzoat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 113; E I 64). *B.* Neben Benzylisobutyrat und anderen Produkten bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Isobutyraldehyd (ORLOW, *Bl.* [4] **35**, 362). Beim Schütteln von Methylbenzoat mit Isobutylalkohol in Gegenwart von Kaliumisobutylat (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* **43**, 949). Beim Erwärmen von Dibenzoylperoxyd mit Isobutylalkohol auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (GELISSEN, HERMANS, *B.* **58**, 769). — Kp_{760}: 241,9° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 114). D_4^{30}: 0,9896 (POUND, *J. phys. Chem.* **30**, 794). Ultrarot-Absorptionsspektrum: LECOMTE, *C. r.* **178**, 1699. Isobutylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope s. in untenstehender Tabelle. Grenzflächenspannung bei 30° gegen Wasser, Natriumchlorid-Lösung, verd. Schwefelsäure und verd. Natronlauge: POUND. — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäureisobutylester und an 2- und 4-Nitro-benzoesäureisobutylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14}: 1,517) bei 0°: ZAKI, *Soc.* **1928**, 983. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge: KINDLER, *Ar.* **1929**, 546.

Isobutylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Isobutylbenzoat	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Isobutylbenzoat
Wasser [2])	99,82	7,4	Glykol [1])	192,0	37
4-Chlor-1-nitro-benzol [4])	239,08	3 (?)	Glycerin [3])	237,4	86
4-Nitro-toluol [3])	238,7	33	Benzoesäure [3])	241,15	88
Resorcinmonomethyläther [3])	245,5	40	Acetamid [1])	211,2	57,5
Thymol [4])	242,35	17	Propionamid [2])	215	—

[1]) LECAT, *R.* **47**, 15, 16. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 69, 154, 155. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** [1928], 18, 118. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 21, 114.

Benzoesäure-tert.-butylester, tert.-Butyl-benzoat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$ (E I 64). Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäure-tert.-butylester und an 2- und 4-Nitro-benzoesäure-tert.-butylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14}: 1,517) bei 0°: ZAKI, *Soc.* **1928**, 983.

Benzoesäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester], [β.β.β-Trichlor-tert.-butyl]-benzoat, Benzoat des Acetonchloroforms, Chloreton-benzoat $C_{11}H_{11}O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$ (H 113). Krystalle (aus Alkohol). F: 34—35° (ALDRICH, *Am. Soc.* **42**, 1504). Kp_{148}: 220—235°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther, Eisessig und Benzol, sehr schwer in Wasser. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck und bei längerem Kochen mit 10%iger Natronlauge (A.). Liefert beim Eintragen in überschüssige konzentrierte Salpetersäure unterhalb 50° 3-Nitro-benzoesäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester] (A., BLANNER, *Am. Soc.* **44**, 1761). — Physiologisches Verhalten: ROWE, *Am. Soc.* **42**, 1506.

Benzoesäure-[β.β.β-tribrom-tert.-butylester], [β.β.β-Tribrom-tert.-butyl]-benzoat, Benzoat des Acetonbromoforms, Brometon-benzoat $C_{11}H_{11}O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CBr_3$. Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 90° (ALDRICH, BLANNER, *Am. Soc.* **44**, 1759). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser. Mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig. — Wird beim Erwärmen mit Natronlauge und beim Erhitzen mit

Wasser unter Druck auf 170° nur wenig verändert. Verhält sich bei der Nitrierung analog Chloreton-benzoat. — Physiologisches Verhalten: Rowe, *Am. Soc.* 44, 1760.

Benzoesäure-n-amylester, n-Amyl-benzoat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$ (E I 64). Kp_{15}: 138—139° (Zaki, *Soc.* 1928, 988). — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäure-n-amylester und an 2- und 4-Nitro-benzoesäure-n-amylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14}: 1,517) bei 0°: Z., *Soc.* 1928, 983.

Benzoesäure-pentyl-(2)-ester, Pentyl-(2)-benzoat, Methylpropylcarbinol-benzoat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Benzylbenzoat und anderen Produkten bei mehrtägigem Erwärmen gleicher Teile Benzaldehyd und Methylpropylketon mit Aluminiumäthylat auf dem Wasserbad (Neuberg, Gorr, *Bio. Z.* 166, 446, 448). — Kp: 255—258°. — Gibt beim Erhitzen mit Kalilauge auf 150° im Rohr Benzoesäure und Pentanol-(2).

[4-Chlor-pentyl-(2)]-benzoat, Benzoat des 4-Chlor-pentanols-(2), 4-Chlor-2-benzoyloxy-pentan $C_{12}H_{15}O_2Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Durch tropfenweise Zugabe von 1 Mol Benzoylchlorid zu Pentandiol-(2.4) bei 110—120° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (Thayer, McElvain, *Am. Soc.* 50, 3352). — Kp_2: 134—135°. D_{20}^{20}: 1,1008. n_D^{20}: 1,5074.

[1.1.1-Trichlor-pentyl-(2)]-benzoat, Benzoat des Trichlormethyl-propyl-carbinols $C_{12}H_{13}O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CCl_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Kp_{686}: 197—198° (Howard, *Am. Soc.* 48, 775).

[1-Chlor-pentyl-(3)]-benzoat, Benzoat des 1-Chlor-pentanols-(3), 1-Chlor-3-benzoyloxy-pentan $C_{12}H_{15}O_2Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (E I 64). *B.* Beim Behandeln von 3-Oxy-1-benzoyloxy-pentan mit Thionylchlorid in Pyridin (Fourneau, Ramart-Lucas, *Bl.* [4] 27, 554). — Liefert mit Dimethylamin in Benzol bei 110—115° das Benzoat des 1-Dimethylamino-pentanols-(3) (S. 153).

Benzoesäure-tert.-amylester, tert.-Amyl-benzoat, Benzoat des Dimethyläthylcarbinols $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Methylbenzoat mit einer Lösung von Natrium in tert.-Amylalkohol (Zaki, *Soc.* 1928, 989). — Kp_{22}: 127—128°. — Zersetzt sich beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,517).

Benzoat des Trichlormethyl-isopropyl-carbinols $C_{12}H_{13}O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CCl_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{685}: 180—181° (Howard, *Am. Soc.* 49, 1069).

Benzoesäureisoamylester, Isoamylbenzoat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$ (H 113; E I 64)[1]. *B.* Beim Schütteln von Methylbenzoat mit Isoamylalkohol in Gegenwart von Kaliumisoamylat (Reimer, Downes, *Am. Soc.* 43, 949). Beim Erhitzen von Isoamylacetat mit 1 Mol Benzoylchlorid auf 170° (Zetzsche, Mitarb., *Helv.* 9, 181). Bei der Umsetzung von Isovaleraldehyd mit Benzaldehyd in Gegenwart von Aluminiumäthylat, neben Benzylisovalerianat (Nord, *Bio. Z.* 106, 280).

Kp_{760}: 262° (Lecat, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 110); Kp_{760}: 260,9°; Kp_{14}: 133,1° (Brauer bei v. Rechenberg, *J. pr.* [2] 101, 118). $D_4^{15,3}$: 0,9930; $D_4^{17,4}$: 0,9910; $n_D^{15,3}$: 1,4960; $n_\alpha^{17,4}$: 1,4911; $n_D^{17,4}$: 1,4950; $n_\beta^{17,4}$: 1,5053; $n_\gamma^{17,4}$: 1,5142 (Krollpfeiffer, *A.* 430, 202, 204). Isoamylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope s. in untenstehender Tabelle. Einfluß auf den Dampfdruck von Alkohol-Wasser-Gemischen: Wright, *Soc.* 123, 2496. Dichte und Brechungsindices

Isoamylbenzoat enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Isoamylbenzoat	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Isoamylbenzoat
Wasser[2]	99,9	4,4	Phenylessigsäure[4]	259,85	74
1-Chlor-naphthalin[4]	261,65	77	Zimtsäuremethylester[1]	260,55	52,5
Diphenyläther[1]	259,2	10	Acetamid[1]	215,4	45
Glykol[1]	193,95	33,8	Propionamid[2]	219,5	33
Glycerin[3]	251,6	78			

[1]) Lecat, *R.* 47, 15, 16, 17. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 47 [1927], 69, 154. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 48 [1928], 19. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* 49 [1929], 24, 110.

einiger Gemische mit Naphthalin und 1.4-Dichlor-naphthalin: Krollpfeiffer. Katalytische Wirkung auf die Vereinigung von Chlor mit Schwefeldioxyd zu Sulfurylchlorid: Durrans, *J. Soc. chem. Ind.* 45, 349 T; *C.* 1927 I, 10. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Brom-

[1]) Zur Einheitlichkeit vgl. E II 2, 144 Anm.

wasserstoff in Eisessig bei 16—18°: Tronow, Mitarb., Ж. 59, 553; *C.* **1928** I, 1016. — Verwendung als Lösungsmittel und Weichmacher: H. Gnamm, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 5. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 394; vgl. a. Th. H. Durrans, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 195, 231, 232.

Benzoesäure-n-hexylester, n-Hexyl-benzoat $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$ (H 113). Kp_{100}: 200—202° (Zaki, *Soc.* **1928**, 989); Kp_8: 138,5—140° (Verkade, Coops, *R.* **46**, 906). — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäure-n-hexylester und an 2- und 4-Nitro-benzoesäure-n-hexylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14}: 1,517) bei 0°: Z., *Soc.* **1928**, 983.

Benzoat des Trichlormethyl-butyl-carbinols $C_{13}H_{15}O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CCl_3)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Kp_{684}: 182—183° (Howard, *Am. Soc.* **49**, 1069).

Benzoat des Dimethyl-propyl-carbinols $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183° (Deschamps, *Am. Soc.* **42**, 2672).

Benzoesäure-n-heptylester, n-Heptyl-benzoat $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. Kp_{100}: 216—217° (Zaki, *Soc.* **1928**, 989). — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäure-n-heptylester und an 2- und 4-Nitro-benzoesäure-n-heptylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14}: 1,517) bei 0°: Z., *Soc.* **1928**, 983.

[2.6-Dibrom-heptyl-(4)]-benzoat, Benzoat des Bis-[β-brom-propyl]-carbinols, 2.6-Dibrom-4-benzoyloxy-heptan $C_{14}H_{18}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben nicht näher beschriebenen Stereoisomeren durch Einw. von Allylbromid auf Ameisensäureäthylester bei Gegenwart von Zink in absol. Äther und aufeinanderfolgende Behandlung des entstandenen Diallylcarbinols mit Benzoesäureanhydrid und mit 2 Mol Bromwasserstoff in Eisessig (Staudinger, D.R.P. 436442; *C.* **1927** I, 811; *Frdl.* **15**, 1448). — F: 76—78°. — Gibt beim Erwärmen mit 2 Mol Methylamin in Benzol oder Toluol auf 80—100° 4-Benzoyloxy-1.2.6-trimethylpiperidin; reagiert analog mit Anilin, Benzylamin und β-Phenäthylamin.

Benzoesäure-n-octylester, n-Octyl-benzoat $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$ (H 113). Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäure-n-octylester und an 2- und 4-Nitro-benzoesäure-n-octylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14}: 1,517) bei 0°: Zaki, *Soc.* **1928**, 983.

Benzoesäure-[l-octyl-(2)-ester], [l-Octyl-(2)]-benzoat, Benzoat des linksdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Chlorameisensäure-[l-octyl-(2)-ester] mit Kaliumbenzoat auf dem Wasserbad (Houssa, Phillips, *Soc.* **1929**, 2513). Bei längerem Kochen von p-Toluolsulfonsäure-[d-octyl-(2)-ester] mit Kaliumbenzoat in Alkohol (Phillips, *Soc.* **127**, 2586). — Kp_{18}: 168° (Ph.); Kp_1: 105—110° (H., Ph.). D_4^{21}: 0,9679 (Ph.). n_D^{21}: 1,4864 (Ph.); n_D^{23}: 1,4840 (H., Ph.). α_D^{23}: —28,7° (unverdünnt; l = 1 dm) (Ph.).

Benzoesäure-dl-octyl-(2)-ester, dl-Octyl-(2)-benzoat, Benzoat des dl-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. Kp_{100}: 218—219° (Zaki, *Soc.* **1928**, 989). — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäure-[dl-octyl-(2)-ester] und an 2- und 4-Nitro-benzoesäure-[dl-octyl-(2)-ester] bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14}: 1,517) bei 0°: Z., *Soc.* **1928**, 983.

Benzoesäure-n-hexadecylester, Benzoesäure-cetylester, Cetylbenzoat $C_{23}H_{38}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot [CH_2]_{15}\cdot CH_3$ (H 113). Kp_9: 300—301° (Zaki, *Soc.* **1928**, 989). — Ausbeuten an 3-Nitro-benzoesäure-cetylester und an 2- und 4-Nitro-benzoesäure-cetylester bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D^{14}: 1,517) bei 0°: Z., *Soc.* **1928**, 983.

Benzoat des Tetrakosanols-(1) $C_{31}H_{54}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot [CH_2]_{23}\cdot CH_3$. Nadeln (aus Aceton). F: 61,5° (Brigl, Fuchs, *H.* **119**, 309).

Pentatriakontyl-(18)-benzoat, Benzoat des Di-n-heptadecyl-carbinols $C_{42}H_{76}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH([CH_2]_{16}\cdot CH_3)_2$. F: 55—56° (Grün, Ulbrich, Krczil, *Z. ang. Ch.* **39**, 424). — Sehr schwer verseifbar.

Polymerer Benzoesäurevinylester, Polyvinylbenzoat $(C_9H_8O_2)_x$. *B.* Beim Aufbewahren von Polyvinylalkohol (E II **2**, 149) mit Benzoylchlorid in Pyridin (Staudinger, Frey, Stark, *B.* **60**, 1792). — Amorph. Löslich in warmem Chloroform, Aceton und Anisol, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Benzoesäureallylester, Allylbenzoat $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (H 114; E I 65). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid Allylbenzol und Triphenylcarbinol; analog verläuft die Reaktion mit p-Tolylmagnesiumbromid (Gilman, Robinson, *Bl.* [4] **45**, 640).

[β-Methyl-allyl]-benzoat, Benzoat des 2-Methyl-propen-(1)-ols-(3) $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Tribenzoat des „Nitroisobutylglycerins" (S. 122) (Kleinfeller, *B.* **62**. 1597). — Gelbes Öl. Kp_{50}: 120°. — Entfärbt Brom in Chloroform.

Benzoesäure-cyclopentylester, Cyclopentylbenzoat $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_5H_9$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentylbromid mit Silberbenzoat in Glykol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3090). — Kp_{12}: 144,5—145,5°.

4-Benzoyloxy-2-methyl-penten-(3), Benzoat der Enolform des Methylisobutylketons $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 70-stdg. Einw. von $^1/_3$ Mol Magnesiumbromid-butylat auf $^1/_2$ Mol Methylisobutylketon in Äther und $^1/_2$-stdg. Kochen des Reaktionsgemisches mit $^1/_5$ Mol Benzoylchlorid (GRIGNARD, FLUCHAIRE, *A. ch.* [10] **9**, 41). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{15}: 123°. D_4^{14}: 0,9706. n_D^{14}: 1,4898.

3-Benzoyloxy-2.3-dimethyl-buten-(1), [α.α.β-Trimethyl-allyl]-benzoat, Benzoat des Dimethyl-isopropenyl-carbinols $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3){:}CH_2$. Öl. Kp_{12}: 126—127° (CLAISEN, *J. pr.* [2] **105**, 89). — Zerfällt beim Kochen unter gewöhnlichem Druck rasch in 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) und Benzoesäure.

2-Chlor-1-benzoyloxy-cyclohexan, [2-Chlor-cyclohexyl-(1)]-benzoat $C_{13}H_{15}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10}Cl$. *B.* Durch Kochen von 2-Chlor-cyclohexanol-(1) mit Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat in Benzol (KÖTZ, MERKEL, *J. pr.* [2] **113**, 64) — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 120° bis 121°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser.

4-Brom-1-benzoyloxy-cyclohexan, [4-Brom-cyclohexyl-(1)]-benzoat $C_{13}H_{15}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10}Br$. *B.* Beim Behandeln von nicht rein erhaltenem 4-Brom-cyclohexanol-(1) (aus trans-Chinit und Bromwasserstoff) mit Benzoylchlorid und Pyridin (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 702). — Flüssigkeit von schwachem Geruch und bitterem Geschmack. Kp_{18}: 203° bis 204°. D_4^{25}: 1,3456. n_D^{25}: 1,5520.

Benzoesäure-α-heptenylester, α-Heptenyl-benzoat, 1-Benzoyloxy-hepten-(1) $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ (H 114). *B.* Bei längerem Erhitzen von [α-Chlor-n-heptyl]-benzoat (S. 127) (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 664). — Kp_{45}: 185—187°.

Rechtsdrehendes Hepten-(1)-yl-(3)-benzoat, Benzoat des rechtsdrehenden Butylvinylcarbinols $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH{:}CH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Kp_{16}: 152—153° (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* **127**, 1177). D_4^{20}: 1,0033. n_D^{20}: 1,5038; Brechungsindices zwischen 670,8 mμ (1,4990) und 435,9 mμ (1,5253): K., SN. $[\alpha]_D^{20}$: +41,47° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz (λ = 670,8—435,9 mμ): K., SN.

Benzoesäure-[3-methyl-cyclohexylester], [3-Methyl-cyclohexyl]-benzoat $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-1-methyl-cyclohexan mit Silberbenzoat in Glykol (LOEVENICH, Mitarb., *B.* **62**, 3099). — Esterartig riechende Flüssigkeit.

[3-Trifluormethyl-cyclohexyl]-benzoat $C_{14}H_{15}O_2F_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CF_3$. Krystalle (aus Eisessig). F: 55° (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **9**, 355; *C.* **1924** I, 419). Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

6-Benzoyloxy-2-methyl-hepten-(2), Benzoat des inakt. 2-Methyl-hepten-(2)-ols-(6) $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CH_3)_2$. Flüssigkeit. Kp_{16}: 159—161° (HELFERICH, FRIES, *B.* **58**, 1249). $D_4^{17,0}$: 0,9797. n_D^{18}: 1,5023. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Ozonspaltung in Eisessig und Behandlung des Ozonids mit Zinkstaub in feuchtem Äther γ-Benzoyloxy-n-valeraldehyd und andere Produkte.

Benzoat des cis-1-Propyl-cyclohexanols-(2) $C_{16}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{14}: 177—178° (unkorr.) (VAVON, ANZIANI, *Bl.* [4] **41**, 1641). D_4^{16}: 1,0262. n_D^{16}: 1,5150. — Wird durch alkoh. Natronlauge langsamer verseift als die trans-Form.

Benzoat des trans-1-Propyl-cyclohexanols-(2) $C_{16}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{15}: 179—180° (unkorr.) (VAVON, ANZIANI, *Bl.* [4] **41**, 1644). D_4^{16}: 1,0154. n_D^{16}: 1,513. — Wird durch alkoh. Natronlauge rascher verseift als die cis-Form.

Benzoesäure-citronellylester, Citronellylbenzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. die Ausführungen bei Citronellol, E II 1, 495. — Öl von angenehm süßlichem Geruch. Kp_{12}: 190°; $Kp_{0,02}$: 110° (RUPE, RINDERKNECHT, *Helv.* **7**, 543).

Benzoat des 1-Cyclohexyl-butanols-(4), [δ-Cyclohexyl-butyl]-benzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_{11}$. Kp_{13}: 191°; $Kp_{0,3}$: 137°; $Kp_{0,1}$: 128° (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 423, 435). D^{14}: 1,010. n_D^{14}: 1,510.

Benzoesäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-benzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 115; E I 65). *B.* Bei 4-stdg. Erwärmen von Äthylbenzoat mit l-Menthol und etwas Natrium auf 80° unter 10—30 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 886). Zur Bildung aus l-Menthol-magnesiumjodid und Äthylbenzoat (E I 65) vgl. STADNIKOW, *B.* **57**, 2; zur Bildung aus Benzoylchlorid und l-Menthol (H 115) vgl. MCCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* **49**, 452. — F: 56° (SHI., C.). Kp_{16}: 189—190° (ST.). $[\alpha]_D^{11}$: —87,5° (Alkohol; c = 2,4) (SHI., C.); $[M]_{546,1}$: —280,5° (Benzol; c = 5), —275,1° (Alkohol; c = 5) (RULE, MCGILLIVRAY, *Soc.* **1929**, 403). Drehungsvermögen in alkoh. Salzsäure und Natriumäthylat-Lösung: R., MCG. — Gibt bei der Oxydation

mit Chromsäure in Eisessig und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Semicarbazid eine Verbindung $C_{17}H_{23}O_3N_3$ (F: 212°) (MURAYAMA, TANAKA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 87; *C.* **1928** II, 653).

Benzoat eines Dihydro-α-terpineols (vgl. E II **6**, 52, 53) $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. $Kp_{0,1}$: ca. 130°; $Kp_{0,6}$: 142—144° (RUZICKA, VAN VEEN, *A.* **476**, 109).

1.2.2.3-Tetramethyl-1-benzoyloxymethyl-cyclopentan, Benzoat des Campholcarbinols (Campholalkohols) $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_4$. Dickes, fast geruchloses Öl. Kp_{12}: 186° (RUPE, LÄUGER, *Helv.* **3**, 279). $[\alpha]_D^{20}$: +47,8° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Benzol: R., L.

Benzoesäure-oleylester, Oleylbenzoat $C_{25}H_{40}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot [CH_2]_8\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. Dickflüssiges Öl. Kp_{15}: 273—275° (HELFERICH, SCHÄFER, *B.* **57**, 1914). D_4^{19}: 0,9439. $n_D^{19,3}$: 1,4918. — Liefert beim Ozonisieren in Eisessig und Behandeln des Ozonids mit Zinkstaub in feuchtem Äther ϑ-Benzoyloxy-pelargonaldehyd.

Δ²-Cyclohexenyl-benzoat, 3-Benzoyloxy-cyclohexen-(1) $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot HC{<}\begin{smallmatrix}CH=CH\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}CH_2$. Kp_{15}: 160—165° (KÖTZ, RICHTER, *J. pr.* [2] **111**, 385). D_{15}^{20}: 1,0831. — Reagiert nur träge mit Permanganat und Bromlösung. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumkohle in Äther Benzoesäurecyclohexylester (vgl. E I 65).

6-Benzoyloxy-2.6-dimethyl-octin-(7), Benzoat des Methyl-isohexyl-acetylenyl-carbinols $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C{:}CH)\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{10}: ca. 64° (unter geringer Zersetzung) (RUPE, GIESLER, *Helv.* **11**, 661).

Benzoesäure-β-dekalylester vom Schmelzpunkt 58°, Benzoat des cis-β-Dekalols I (vgl. E II **6**, 73) $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. F: 57—58° (HÜCKEL, *A.* **441**, 16).

Benzoesäure-β-dekalylester vom Schmelzpunkt 48° $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$ (H 115). Ist das Benzoat des trans-β-Dekalols II (vgl. E II **6**, 74) (HÜCKEL, *A.* **451**, 126).

Benzoesäure-[l-bornylester], [l-Bornyl]-benzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$ (H 115). Läßt sich leicht unterkühlen; Kp_{18}: 196—197° (korr.); D_4^{16}: 1,0543; n_D^{16}: 1,526 (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] **39**, 936). $[\alpha]_{578}^{19}$: —39,83° (unverdünnt); $[\alpha]_{578}^{20}$ (c = 0,05): —43,3° (Alkohol), —45,3° (Chloroform), —49,3° (Eisessig), —39° (Benzol) (P., *Bl.* [4] **39**, 1240). Rotationsdispersion in Substanz und in Lösung: P. — Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Natronlauge bei 39°: V., P., *Bl.* [4] **39**, 938.

Benzoesäure-[l-isobornylester], [l-Isobornyl]-benzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. Kp_{11}: 185° (korr.); D_4^{16}: 1,057; n_D^{16}: 1,529 (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] **39**, 937). $[\alpha]_{578}^{16}$: —79,2° (unverdünnt); $[\alpha]_{578}^{25-26}$ (c = 0,05): —83,3° (Eisessig), —78° (Alkohol), —77° (Chloroform), —73,3° (Benzol); Rotationsdispersion in Substanz und in Lösung: P., *Bl.* [4] **39**, 1242. — Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Natronlauge bei 39°: V., P., *Bl.* [4] **39**, 938.

Benzoesäure-epibornylester, Epibornylbenzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Erwärmen von Epiborneol (E II **6**, 91) mit Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat in Äther (ACHMATOWICZ, *Roczniki Chem.* **6**, 812; *C.* **1927** I, 3188). — Angenehm riechendes, dickes Öl. Kp_{15}: 186—187°. $D_{17,5}^{18,5}$: 1,0706.

3-Benzoyloxymethyl-camphan, Benzoat des Camphanyl-(3)-carbinols („β-Camphancarbinols") $C_{18}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_{10}H_{17}$. Öl. Kp_{12}: 195° (RUPE, BRIN, *Helv.* **7**, 552).

3-Benzoyloxy-p-menthadien-(2.4(8)), Benzoat der Enolform des Pulegons $C_{17}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C{:}C{<}\begin{smallmatrix}C(O\cdot CO\cdot C_6H_5){:}CH\\CH_2\text{———}CH_2\end{smallmatrix}{>}CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Enolform des Pulegons (E II **7**, 81) (GRIGNARD, SAVARD, *C. r.* **179**, 1574; *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 101). — Wahrscheinlich nicht ganz einheitlich. Krystalle. F: 230°. 1 Tl. löst sich in ca. 9 Tln. siedendem Benzol; leicht löslich in warmem, unlöslich in kaltem Äther. — Gibt beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge Pulegon.

Benzoat des Sabinols (E II **6**, 103) $C_{17}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. F: 34,5—35,5° (HASSELSTRÖM, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 5, S. 7 Anm. 3; *C.* **1927** II, 2295).

$$\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot C\cdot CH(CH_3)_2\\ \qquad\qquad CH_2{:}C\text{——}CH\text{——}CH_2\end{array}$$

Benzoat des Elemols $C_{22}H_{30}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{15}H_{25}$ (E I 66). Kp_{10}: 210—215° (JANSCH, FANTL, *B.* **56**, 1367); Kp_2: 180—182° (GLICHITCH, *Parf. France* **4** [1926], 257); $Kp_{0,25}$: 160° bis 164° (RUZICKA, PFEIFFER, *Helv.* **9**, 850). D^{18}: 1,0346; n_D^{18}: 1,5408 (J., F.). — Zersetzt sich bei wiederholter Destillation unter 20 mm Druck unter Bildung von Benzoesäure (J., F.).

Benzoat des Gurjuresinols (E II **6**, 114) $C_{22}H_{30}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{15}H_{25}$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 106—107° (TSCHIRCH, WEIL, *Ar.* **241** [1903], 389). [BEGER]

Benzoesäurephenylester, Phenylbenzoat $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ (H 116; E I 66). *B.* Durch Einw. von Benzoesäureanhydrid auf Phenol in verd. Natronlauge, anfangs unter Erwärmen auf 42° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 1005). Aus Benzoylchlorid und Phenol in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid (REIHLEN, D.R.P. 463518; *C.* **1929** I, 2235; *Frdl.* **16**, 405). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzoylchlorid und Phenetol auf 170—210°, neben anderen Produkten (ZETZSCHE, Mitarb., *Helv.* **9**, 181). Neben Benzoylchlorid und harzigen Produkten beim Erwärmen von Phenoxydichlorphosphin (E II 6, 165) mit 1 Mol Benzoesäure auf 90° (ANSCHÜTZ, *A.* **439**, 274). In geringer Menge bei der Elektrolyse von Kaliumbenzoat in wasserhaltiger geschmolzener Benzoesäure an einer Silberanode (SCHALL, *Z. El. Ch.* **28**, 510). Aus Dibenzoylperoxyd bei längerem Kochen mit reinem Benzol (GELISSEN, HERMANS, *B.* **58**, 291), beim Behandeln mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 0° (BÖESEKEN, REIJNHART, *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 1101; *C.* **1926** I, 2196; REIJ., *R.* **46**, 58) oder mit Eisenchlorid (REIJ., *R.* **46**, 60) sowie beim Behandeln mit Antimonpentachlorid in Petroläther bei 10° (REIJ., *R.* **46**, 62). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Kohlensäure-diphenylester in Äther (GILMAN, VERNON, *Am. Soc.* **48**, 1065) und auf Dibenzoylperoxyd in Benzol + Äther bei 0° bis —5° (GI., ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2818).

Zur Krystallographie vgl. HLAWATSCH, *M.* **44**, 207. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 484; *Ph. Ch.* **102**, 331. Kp_{760}: 315° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* [B] **48** [1928], 19). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **1927**, 781. Bildet ein Azeotropes mit Glycerin (Kp_{760}: 279°; ca. 45% Phenylbenzoat) (L.).

Lagert sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° quantitativ in 4-Oxy-benzophenon um (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 89). Liefert beim Schütteln mit Natrium in Äther oder Äther + Benzol unter Luftabschluß und nachfolgenden Behandeln mit Wasser Phenol sowie wenig Benzoesäure und Benzoin (BLICKE, *Am. Soc.* **47**, 235). Gibt beim Erhitzen mit Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol Phenol und harzige Produkte (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **50**, 2768). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge: KINDLER, *Ar.* **1929**, 546. Wird beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol teilweise in Benzoesäure und Phenol gespalten (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 1872). Gibt beim Aufbewahren mit Brombenzol und Natrium in Äther unter Stickstoff und nachfolgenden Behandeln mit Wasser Triphenylcarbinol und Phenol (BL.). Wärmetönung bei der Einw. auf ätherfreies Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **35**, 748.

[2-Chlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4Cl$ (H 117). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2-Chlor-phenol mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 120—130° (HAYASHI, *J. pr.* [2] **123**, 295). — Zähes Öl. Kp_3: 155—157°. Mit Benzol, Alkohol und Eisessig mischbar.

[4-Chlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4Cl$ (H 117). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Chlor-phenol oder 4-Chlor-anisol mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 120—130° (HAYASHI, *J. pr.* [2] **123**, 297). Durch Hydrolyse von N-Phenyl-benzimino-[4-chlor-phenyläther] (Syst. Nr. 1611) mit 50%iger Schwefelsäure (CHAPMAN, *Soc.* **127**, 1997). — F: 88—88,5° (CH.), 87—87,5° (H.). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Petroläther (H.). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid 5-Chlor-2-oxy-benzophenon (WITTIG, *A.* **446**, 198).

[2.4-Dichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl_2$ (H 117). Liefert bei der Einw. von 10 Tln. Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 30° [4.6-Dichlor-3-nitro-phenyl]-[3-nitro-benzoat] und Spuren der entsprechenden 2- und 4-Nitro-benzoate (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 521).

[3.5-Dichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 55° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* **1926**, 2078).

[2.3.4-Trichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 743), 143° (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 523).

[2.3.5-Trichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl_3$. Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 103° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 739).

[2.3.6-Trichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 90° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 742).

[2.4.5-Trichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl_3$. Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 92° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 738), 91—92° (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 517).

[2.4.6-Trichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl_3$ (H 117). F: 74° (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2056).

[3.4.5-Trichlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119° (HOLLEMAN, *R.* **39**, 740), 120° (KOHN, KRAMER, *M.* **49**, 164).

[2.3.4.5-Tetrachlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_6O_2Cl_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_4$. Krystalle (aus Methanol). F: 110° (HOLLEMAN, *R.* 39, 748; 40, 318).

[2.3.4.6-Tetrachlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_6O_2Cl_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_4$ (H 117). F: 116° (FRIES, AUFFENBERG, *B.* 53, 28; DURRANS, *Soc.* 121, 47), 108° (HOLLEMAN, *R.* 40, 319).

[2.3.5.6-Tetrachlor-phenyl]-benzoat $C_{13}H_6O_2Cl_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_4$. F: 136° (HOLLEMAN, *R.* 46, 318).

[3-Brom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br$ (H 117). Nadeln (aus Alkohol). Triklin (HLAWATSCH, *M.* 44, 186). F: 87—89° (KOHN, FINK, *M.* 44, 186).

[4-Brom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br$ (H 117). F: 105—107° (KOHN, FINK, *M.* 44, 186), 102—103° (BERNOULLI, GOAR, *Helv.* 9, 763).

[5-Chlor-3-brom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3ClBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 62° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* 1926, 2079).

[2.4.6-Trichlor-3-brom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_6O_2Cl_3Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_3Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 117° (KOHN, RABINOWITSCH, *M.* 48, 352).

[2.4-Dibrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2$ (H 118; E I 66). F: 92° (KOHN, PFEIFFER, *M.* 48, 219).

[3.5-Dibrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 77° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* 1926, 2078), 80° (KOHN, FINK, *M.* 44, 189).

[4-Chlor-3.5-dibrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2ClBr_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2ClBr_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (KOHN, KRAMER, *M.* 49, 153).

[2.4.6-Trichlor-3.5-dibrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_3Br_2$. Körnige Krystalle (aus Benzol). F: 196° (korr.) (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* 47, 214). Leicht löslich in siedendem Benzol.

[2.3.5-Tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 130—130,5° (KOHN, KARLIN, *M.* 48, 606, 618).

[2.4.5-Tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 99° (KOHN, PFEIFFER, *M.* 48, 223).

[2.4.6-Tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_3$ (H 118). Nadeln (aus Alkohol). F: 81° (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* 46, 2056).

[3.4.5-Tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (KOHN, KARLIN, *M.* 48, 609).

[4-Chlor-2.3.6-tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_6O_2ClBr_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HClBr_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 154° (korr.) (KOHN, ROSENFELD, *M.* 46, 112).

[6-Chlor-2.4.5-tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_6O_2ClBr_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HClBr_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 142° (KOHN, PFEIFER, *M.* 48, 226).

[4.6-Dichlor-2.3.5-tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_2Br_3$. Krystallkörner (aus Benzol). F: 202° (korr.) (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* 47, 216).

[2.6-Dichlor-3.4.5-tribrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2Cl_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_2Br_3$. Krystalle (aus Eisssig). F: 175° (korr.) (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* 47, 224).

[6-Chlor-2.3.4.5-tetrabrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2ClBr_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6ClBr_4$. Krystalle (aus Eisessig). F: 178° (korr.) (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* 47, 236).

[4-Chlor-2.3.5.6-tetrabrom-phenyl]-benzoat $C_{13}H_5O_2ClBr_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6ClBr_4$. Krystallkörner (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 203° (korr.) (KOHN, DÖMÖTÖR, *M.* 47, 230).

[5-Chlor-3-jod-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_2ClI = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3ClI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 54° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* 1926, 2079).

[5-Brom-3-jod-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_2BrI = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3BrI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 76° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* 1926, 2079).

[3.5-Dijod-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_2I_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3I_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 93° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* 1926, 2078).

[3-Fluor-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NF = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3F \cdot NO_2$. Nadeln. F: 114° (HODGSON, NIXON, *Soc.* 1928, 1881).

[5-Fluor-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NF = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3F \cdot NO_2$. Krystalle. F: 110—111° (HODGSON, NIXON, *Soc.* 1928, 1880).

[3-Fluor-4-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NF = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3F \cdot NO_2$. Blättchen. F: 118° (HODGSON, NIXON, *Soc.* 1928, 1880).

[3-Chlor-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NCl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 123° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 127, 1601).

[5-Chlor-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NCl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. Nadeln. F: 91° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 1926, 157).

[5-Chlor-3-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NCl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 78° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* 1926, 2077).

[3-Chlor-4-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NCl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. Nadeln. F: 96° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 1926, 157).

[4.6-Dichlor-3-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_4NCl_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 111—112° (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* 1929, 521). — Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 30° [4.6-Dichlor-3-nitro-phenyl]-[3-nitro-benzoat].

[3-Brom-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NBr = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 1926, 158).

[5-Brom-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NBr = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. Nadeln. F: 104° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 1926, 157).

[3-Brom-4-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NBr = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. Nadeln. F: 102° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 1926, 157).

[4-Jod-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NI = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3I\cdot NO_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 102—103° (ROBERTS, *Soc.* 128, 2711).

[5-Jod-2-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NI = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3I\cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 1927, 632).

[5-Jod-3-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NI = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3I\cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 100,5° (HODGSON, WIGNALL, *Soc.* 1926, 2077).

[3-Jod-4-nitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_4NI = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3I\cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (HODGSON, MOORE, *Soc.* 1927, 633).

[2.6-Dinitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_8O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.6-Dinitrophenol und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbad (FROMM, EBERT, *J. pr.* [2] 108, 75) oder in Gegenwart von Titan(IV)-chlorid oder Zinn(IV)-chlorid in Chloroform bei 50° (REIHLEN, D.R.P. 463518; *C.* 1929 I, 2236; *Frdl.* 16, 405). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (F., E.).

[4-Brom-2.6-dinitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_7O_6N_2Br = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Br(NO_2)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 154° (FROMM, EBERT, *J. pr.* [2] 108, 76).

[3.5-Dibrom-2.4 (oder 2.6)-dinitro-phenyl]-benzoat $C_{13}H_6O_6N_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6HBr_2(NO_2)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135° (KOHN, HELLER, *M.* 46, 94).

Benzoesäure-o-tolylester, o-Tolylbenzoat, o-Kresol-benzoat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 119). Kp_{728}: 307—308° (BERNOULLI, GOAR, *Helv.* 9, 762). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130—160° 4-Oxy-3-methyl-benzophenon (COX, *Am. Soc.* 49, 1029; ROSENMUND, SCHNURR, *A.* 460, 89).

3.5-Dichlor-2-benzoyloxy-toluol, [4.6-Dichlor-2-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 4.6-Dichlor-o-kresols $C_{14}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH_3$. Angenehm aromatisch riechende Blättchen (aus Petroläther). F: 114° (BUREŠ, *Chem. Listy* 21, 159; *C.* 1927 II, 1344).

3.5-Dichlor-6-brom-2-benzoyloxy-toluol, [4.6-Dichlor-3-brom-2-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 4.6-Dichlor-3-brom-o-kresols $C_{14}H_9O_2Cl_2Br = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6HCl_2Br\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 102° (KOHN, ARON, *M.* 53/54, 58).

4.6-Dibrom-2-benzoyloxy-toluol, [3.5-Dibrom-2-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 3.5-Dibrom-o-kresols $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 91° bis 93° (KOHN, JAWETZ, *M.* 44, 205).

3.5.6-Tribrom-2-benzoyloxy-toluol, [3.4.6-Tribrom-2-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 3.4.6-Tribrom-o-kresols $C_{14}H_9O_2Br_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6HBr_3\cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 133° (KOHN, ARON, *M.* 53/54, 55).

3-Nitro-2-benzoyloxy-toluol, [6-Nitro-2-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 6-Nitro-o-kresols $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des wasserfreien Natriumsalzes des 3-Nitro-2-oxy-toluols mit 2 Mol Benzoylchlorid auf 120° (GIBSON, *Soc.* 127, 46). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 42°. Kp_9: 218—220°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

5-Nitro-2-benzoyloxy-toluol, [4-Nitro-2-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 4-Nitro-o-kresols $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$ (H 120). Schwer löslich in Äther, Alkohol

und Petroläther, leicht in Aceton, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (GIBSON, *Soc.* **127**, 46).

3.5-Dinitro-2-benzoyloxy-toluol, [4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 4.6-Dinitro-o-kresols $C_{14}H_{10}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$. *B.* Analog 3-Nitro-2-benzoyloxy-toluol (S. 98) (GIBSON, *Soc.* **127**, 47). — Krystalle (aus Aceton, Alkohol oder Benzol). F: 132°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, leicht in Aceton, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Benzoesäure-m-tolylester, m-Tolylbenzoat, m-Kresol-benzoat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 120; E I 67). Gibt beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 60° 4-Oxy-2-methyl-benzophenon (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 89), beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130° oder 175° 2-Oxy-4-methyl-benzophenon (COX, *Am. Soc.* **49**, 1030; R., SCH.); bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120° (R., SCH.) oder beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (COX) erhält man beide Verbindungen nebeneinander.

4-Chlor-3-benzoyloxy-toluol, [6-Chlor-3-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 6-Chlor-m-kresols $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_3$. Alkoholhaltige Tafeln (aus Alkohol), F: 31°; Krystalle (aus Petroläther), F: 40° (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1425).

6-Chlor-3-benzoyloxy-toluol, [4-Chlor-3-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 4-Chlor-m-kresols $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_3$ (H 120). F: 86° (GIBSON, *Soc.* **1926**, 1425). Schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther (G.). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzophenon (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 86).

2.4.6-Trichlor-3-benzoyloxy-toluol, [2.4.6-Trichlor-3-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 2.4.6-Trichlor-m-kresols $C_{14}H_9O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6HCl_3\cdot CH_3$. Aromatisch riechende Nadeln (aus Petroläther). F: 103° (BUREŠ, *Chem. Listy* **21**, 223; *C.* **1927** II, 1344). Kp: 234°.

2-Nitro-3-benzoyloxy-toluol, [2-Nitro-3-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 2-Nitro-m-kresols $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 79° (GIBSON, *Soc.* **123**, 1272). Schwer löslich in Alkohol oder Petroläther, leicht in Benzol, Aceton, Essigsäureäthylester und Chloroform. — Liefert beim Kochen mit Eisen und verd. Essigsäure 2-Benzamino-3-oxy-toluol (GIBSON, *Soc.* **123**, 1276).

4-Nitro-3-benzoyloxy-toluol, [6-Nitro-3-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 6-Nitro-m-kresols $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$ (H 120). Prismen. F: 77° (GIBSON, *Soc.* **123**, 1270). — Liefert beim Kochen mit Eisen und verd. Essigsäure 4-Benzamino-3-oxy-toluol (G., *Soc.* **123**, 1276).

Benzoesäure-p-tolylester, p-Tolylbenzoat, p-Kresol-benzoat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 120; E I 68). *B.* Durch Einw. von Benzoesäureanhydrid auf p-Kresol in verd. Natronlauge, anfangs unter Erwärmen auf 42° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 1005). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120—140° 6-Oxy-3-methyl-benzophenon (v. AUWERS, JORDAN, *B.* **58**, 34; COX, *Am. Soc.* **49**, 1030). Beim Erhitzen mit 3-Chlor-4-acetoxy-toluol und Aluminiumchlorid auf 150° erhält man 6-Oxy-3-methyl-benzophenon, 6-Oxy-3-methyl-acetophenon, 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon und 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-benzophenon (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 74; v. AU., MAUSS, *A.* **464**, 304); bei Verwendung von nicht ganz frischem Aluminiumchlorid bildet sich außerdem [2-Chlor-4-methyl-phenyl]-benzoat (v. AU., M., *A.* **464**, 308). Beim Erhitzen mit 2-Acetoxy-m-xylol und Aluminiumchlorid bilden sich hauptsächlich 6-Oxy-3-methyl-acetophenon, 4-Oxy-3.5-dimethyl-acetophenon und 6-Oxy-3-methyl-benzophenon (v. AU., M., *A.* **464**, 305). p-Tolylbenzoat gibt in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 150° mit Mesitol 6-Oxy-3-methyl-benzophenon, geringere Mengen Mesitylbenzoat und andere Produkte, mit Mesitylacetat Mesitylbenzoat, 6-Oxy-3-methyl-acetophenon und wenig 6-Oxy-3-methyl-benzophenon (v. AU., M., *A.* **464**, 308).

3-Chlor-4-benzoyloxy-toluol, [2-Chlor-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 2-Chlor-p-kresols $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_3$ (E I 68). Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140—160° 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-benzophenon (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 86; v. AUWERS, MAUSS, *A.* **464**, 310). — Beim Erhitzen mit p-Tolylacetat und Aluminiumchlorid auf 150° bilden sich neben Benzoesäure und freien Phenolen 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-benzophenon, 6-Oxy-3-methyl-acetophenon und geringe Mengen 6-Oxy-3-methyl-benzophenon und 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon (v. AU., M., *A.* **464**, 305). Die analog ausgeführte Reaktion mit Mesitylacetat ergibt 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon, Mesitylbenzoat, geringere Mengen 5-Chlor-6-oxy-3-methyl-benzophenon und freie Phenole (v. AU., M., *A.* **464**, 308).

2-Brom-4-benzoyloxy-toluol, [3-Brom-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 3-Brom-p-kresols $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Br\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 74,6—75,1° (korr.) (LUCAS, SCUDDER, *Am. Soc.* **50**, 248).

3-Brom-4-benzoyloxy-toluol, [2-Brom-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 2-Brom-p-kresols $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Br\cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzin). F: 71° (FRIES, OEHMKE, *A.* **462**, 9).

2.5-Dibrom-4-benzoyloxy-toluol, [2.5-Dibrom-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 2.5-Dibrom-p-kresols[1]) $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 89° (KOHN, ARON, *M.* **53/54**, 60).

2.6-Dibrom-4-benzoyloxy-toluol, [3.5-Dibrom-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 3.5-Dibrom-p-kresols $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 64° (KOHN, WIESEN, *M.* **45**, 255).

2-Jod-4-benzoyloxy-toluol, [3-Jod-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 3-Jod-p-kresols $C_{14}H_{11}O_2I = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3I\cdot CH_3$. Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 53° (PUMMERER, PUTTFARCKEN, SCHOPFLOCHER, *B.* **58**, 1818).

3-Nitro-4-benzoyloxy-toluol, [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 2-Nitro-p-kresols $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$ (H 121). F: 100—101° (ALLSOP, KENNER, *Soc.* **123**, 2314).

6-Chlor-3-nitro-4-benzoyloxy-toluol, [5-Chlor-2-nitro-4-methyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 5-Chlor-2-nitro-p-kresols $C_{14}H_{10}O_4NCl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (korr.) (DAVIS, *Soc.* **119**, 867). — Wird von Natronlauge leicht hydrolysiert.

Benzoesäurebenzylester, Benzylbenzoat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 121; E I 68). *V.* In den Blütenextraktölen von Narcissus Jonquilla L. (v. SODEN, *J. pr.* [2] **110**, 277) und von Dianthus caryophyllus L. (TREFF, WITTRISCH, *J. pr.* [2] **122**, 339). Im Ylang-Ylang-Öl (von Cananga odorata Hook. f. et Thomson) (SCHIMMEL & Co., *Ber. Schimmel* April 1902, S. 67). Im Tolubalsam (BUSSE, *B.* **9** [1876], 831; VAN ITALLIE, HARMSMA, *Pharm. Weekb.* **62**, 898; *C.* **1926** I, 167).

B. und *Darst.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Benzoesäure mit Benzylalkohol auf Siedetemperatur (THOMPSON, LEUCK, *Am. Soc.* **44**, 2895) oder mit Benzylalkohol und etwas Zinn auf 200° (ZOLLINGER-JENNY, D.R.P. 403644; *Frdl.* **14**, 322). Aus Natriumbenzoat und Benzylchlorid durch 24-stdg. Erhitzen auf 170—175° (SCELBA, *C.* **1923** III, 1074), durch längeres Erhitzen in Gegenwart von Kupfer auf 200—300° oder besser durch 4—5-stdg. Erhitzen in wäßr. Lösung auf 110—115° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2062, 2063). Durch Schütteln von Methylbenzoat mit Benzylalkohol in Gegenwart von Kaliumbenzylat (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* **43**, 949). Entsteht als Hauptprodukt bei der Hydrierung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat oder besser von Palladium-Bariumsulfat + Xanthon in siedendem Toluol (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 645) oder in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Tetrachloräthan, neben geringeren Mengen Benzaldehyd (Z., Mitarb., *Helv.* **9**, 180).

Benzylbenzoat entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von ozonisiertem Sauerstoff auf Dibenzyläther bei 0° (F. G. FISCHER, *A.* **476**, 247). Zur Bildung bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf Benzaldehyd (H 121) vgl. VERLEY, *Bl.* [4] **41**, 789. Bildet sich ferner aus Benzaldehyd: als Hauptprodukt bei 15-stdg. Erhitzen auf 300—320° (LACHMAN, *Am. Soc.* **46**, 711, 720) oder bei 2-stdg. Erhitzen auf 350—370° (HURD, BENNETT, *Am. Soc.* **51**, 1199), neben anderen Produkten bei der Einw. von 1 Äquivalent Natrium in Äther in Stickstoffatmosphäre (BLICKE, *Am. Soc.* **46**, 2567) und bei der Einw. von überschüssigem Äthylmagnesiumbromid (TERENTJEW, *Z. anorg. Ch.* **159**, 229; Ж. **58**, 1268) oder Butylmagnesiumjodid (GRIGNARD, FLUCHAIRE, *A. ch.* [10] **9**, 19). Beim Erhitzen von Benzoin mit Kaliumcyanid im Rohr auf ca. 160° (LACHMAN, *Am. Soc.* **46**, 718).

Technische Darstellung: S. P. SCHOTZ, Synthetic organic compounds [London 1925], S. 87; J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 176.

Physikalische Eigenschaften. F: 19,4° (KENDALL, WRIGHT, *Am. Soc.* **42**, 1778), 19,3° (K., GROSS, *Am. Soc.* **43**, 1431), 18,2° (BINGHAM, SARVER, *Am. Soc.* **42**, 2014). Kp_{760}: 324° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** [1928], 19), 323,0° (K., WR.); Kp_{40}: 222—225° (VOLWILER, VLIET, *Am. Soc.* **43**, 1673); Kp_{11}: 170—171° (F. G. FISCHER, *A.* **476**, 247). D_4^{25}: 1,1121 (K., WR.). Viscosität bei 25°: 0,08504 g/cm sec (K., WR.); Viscosität zwischen 5° und 100°: BINGHAM, SARVER, *Am. Soc.* **42**, 2015; vgl. K., MONROE, *Am. Soc.* **43**, 118. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Benzylbenzoat: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **3**, 225; *C.* **1929** I, 840. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: KENDALL, GROSS, *Am. Soc.* **43**, 1428.

Benzylbenzoat ist unlöslich in Wasser und Glycerin, löslich in ca. 3 Tln. Methanol, löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol und Xylol, mit fetten Ölen nahezu unbegrenzt mischbar (HOFMAN, *Pharm. Weekb.* **58**, 432; *C.* **1921** IV,

[1]) Die Konstitution dieser Verbindung ist fraglich; das Ausgangsmaterial (vgl. E II 6, 384) kann auch 2.3-Dibrom-p-kresol gewesen sein.

77). Entmischungstemperaturen von Lösungen in wäßr. Alkohol verschiedener Konzentration: H., *Pharm. Weekb.* **58**, 433. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: KENDALL, MONROE, *Am. Soc.* **43**, 120. Bildet ein Azeotropes mit Glycerin (Kp_{760}: 282,5°) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** [1928], 19). Volumenänderung beim Mischen mit Benzol: K., M., *Am. Soc.* **43**, 118. Zur Viscosität von Gemischen mit Benzol (E I 68) vgl. BINGHAM, SARVER, *Am. Soc.* **42**, 2015; K., M., *Am. Soc.* **43**, 115. Dichte und Viscosität von binären Gemischen mit Äthylacetat und Äthylbenzoat bei 25°: K., WRIGHT, *Am. Soc.* **42**, 1780; MACLEOD, *Trans. Faraday Soc.* **20**, 348; *C.* **1925** I, 2526. Grenzflächenspannung gegen Wasser, Natriumchlorid-Lösung und 1 n-Natronlauge bei 30°: POUND, *J. phys. Chem.* **30**, 794, 814. Verhalten von auf Wasser ausgebreiteten dünnen Schichten: MARCELIN, *C. r.* **180**, 2023; DELAPLACE, *C. r.* **180**, 2024; ADAM, JESSOP, *Nature* **117**, 484; *C.* **1926** I, 3388. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Essigsäure bei 25° und mit Trichloressigsäure bei 60°: KENDALL, GROSS, *Am. Soc.* **43**, 1430, 1432. Magnetische Doppelbrechung von Gemischen mit Nitrobenzol: SZIVESSY, RICHARTZ, *Ann. Phys.* [4] **86**, 411.

Katalytische Wirkung auf die Vereinigung von Chlor mit Schwefeldioxyd zu Sulfurylchlorid: DURRANS, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 349 T; *C.* **1927** I, 10. Benzylbenzoat hemmt die Autoxydation von Seifen (SMITH, WOOD, *Ind. Eng. Chem.* **18** [1926], 692).

Chemisches und biochemisches Verhalten. Benzylbenzoat zersetzt sich bei 2-stdg. Erhitzen auf 340—350° im Rohr unter Bildung von Benzoesäureanhydrid, Benzaldehyd, Toluol und Benzoesäure (HURD, BENNETT, *Am. Soc.* **51**, 1200). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Toluol nicht verändert; in siedendem Xylol erfolgt Spaltung in Benzoesäure und Toluol (?) (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 2039). Wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Bromwasserstoff in Benzylbromid und Benzoesäure (SÉON, *C. r.* **187**, 132), durch überschüssiges Sulfurylchlorid in Benzylchlorid und Benzoesäure (DURRANS, *Soc.* **123**, 1424) gespalten. Liefert beim Schütteln mit Natrium in Äther unter Luftabschluß und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser Benzoesäure, Benzylalkohol und geringe Mengen einer hochsiedenden Flüssigkeit (BLICKE, *Am. Soc.* **47**, 237). Gibt bei mehrtägigem Kochen mit Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol und nachfolgendem Zersetzen mit Wasser Dibenzyl und Benzoin; beim Kochen mit Magnesiumjodid allein erfolgt Verseifung (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **50**, 2767). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 20°: VOLWILER, VLIET, *Am. Soc.* **43**, 1675; vgl. a. KINDLER, *Ar.* **1929**, 546.

Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase: SHONLE, ROW, *Am. Soc.* **43**, 364. Umwandlung in Hippursäure im Organismus des Menschen nach peroraler Einnahme: SNAPPER, GRÜNBAUM, STURKOP, *Bio. Z.* **155**, 170; *C.* **1925** I, 702. Benzylbenzoat riecht schwach aromatisch und schmeckt aromatisch, etwas bitter (HOFMAN, *Pharm. Weekb.* **58**, 432; *C.* **1921** IV, 77). Über das physiologische Verhalten, über bactericide Wirkung und über therapeutische Anwendung von Benzylbenzoat vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 323—329; vgl. ferner zum physiologischen Verhalten: HELLER, STEINFIELD, *C.* **1921** I, 507; MASON, PIECK, *C.* **1921** III, 495; NIELSEN, HIGGINS, *C.* **1921** I, 1173; GRUBER, *C.* **1924** II, 1004; **1925** II, 1541; G., SHACKELFORD, *C.* **1925** I, 1102; MACHT, LEACH, *C.* **1929** II, 1817; zur therapeutischen Anwendung: MACHT, *C.* **1921** I, 583; MERCK, *C.* **1922** I, 428; HAUGHWOUT, DOMINGO, *C.* **1922** III, 1311.

Verbindung von Benzylbenzoat mit Trichloressigsäure $C_{14}H_{12}O_2 + C_2HO_2Cl_3$ (E I 68). F: 13,6° (KENDALL, BOOGE, *Soc.* **127**, 1772). Schmelzwärme: 5,66 kcal/Mol. Einfluß von Wasser, Benzol und Benzylbenzoat auf den Erstarrungspunkt: K., B. Über thermische Dissoziation vgl. K., B.

[2.4-Dinitro-benzyl]-benzoat $C_{14}H_{10}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-benzylchlorid und Kaliumbenzoat in siedendem Methanol oder Alkohol (KRASSUSKI, PLISSOW, *Ukr. Chemič. Ž.* **1**, 640; *C.* **1926** II, 193). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 141°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser. — Gibt mit Kalilauge in Alkohol oder Aceton eine hellgrüne Färbung, die nach längerer Zeit in Rot umschlägt.

[β-Chlor-α-(2-nitro-phenyl)-äthyl]-benzoat, Benzoat des Chlormethyl-[2-nitro-phenyl]-carbinols $C_{15}H_{12}O_4NCl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 87° bis 88° (ARNDT, EISTERT, PARTALE, *B.* **61**, 1112).

[4-Nitro-β-phenäthyl]-benzoat $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 105,5° (FERBER, *B.* **62**, 189). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

5-Chlor-3-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 5-Chlor-vic.-o-xylenols $C_{15}H_{13}O_2Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl(CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 88° (HINKEL, COLLINS, AYLING, *Soc.* **123**, 2971).

6-Chlor-3-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 4-Chlor-vic.-o-xylenols $C_{15}H_{13}O_2Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl(CH_3)_2$. Tafeln (aus absol. Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102° (HINKEL, COLLINS, AYLING, *Soc.* **123**, 2971).

4.5-Dichlor-3-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 5.6-Dichlor-vic.-o-xylenols $C_{15}H_{12}O_2Cl_2$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_2(CH_3)_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 133° (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 2533).

4.6(oder 5.6)-Dichlor-3-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 4.5(oder 4.6)-Dichlor-vic.-o-xylenols (vgl. E II 6, 454) $C_{15}H_{12}O_2Cl_2$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_2(CH_3)_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 129° (HINKEL, *Soc.* **125**, 1851, 1854). Fast unlöslich in Alkohol.

4.5.6-Trichlor-3-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 4.5.6-Trichlor-vic.-o-xylenols $C_{15}H_{11}O_2Cl_3$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_3(CH_3)_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 128—129° (HINKEL, COLLINS, AYLING, *Soc.* **128**, 2971).

3-Chlor-4-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 2-Chlor-asymm.-o-xylenols $C_{15}H_{13}O_2Cl$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(CH_3)_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 87° (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 2531).

5-Chlor-4-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 6-Chlor-asymm.-o-xylenols $C_{15}H_{13}O_2Cl$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(CH_3)_2$. Rhomben (aus Alkohol). F: 43° (HINKEL, COLLINS, AYLING, *Soc.* **128**, 2973). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

6-Chlor-4-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 5-Chlor-asymm.-o-xylenols $C_{15}H_{13}O_2Cl$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 42° (HINKEL, *Soc.* **125**, 1853).

3.5-Dichlor-4-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 2.6-Dichlor-asymm.-o-xylenols $C_{15}H_{12}O_2Cl_2$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_2(CH_3)_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 89° (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 2532).

3.6-Dichlor-4-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 2.5-Dichlor-asymm.-o-xylenols $C_{15}H_{12}O_2Cl_2$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_2(CH_3)_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 124° (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 2533).

5.6-Dichlor-4-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 5.6-Dichlor-asymm.-o-xylenols $C_{15}H_{12}O_2Cl_2$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_2(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 97,5° (HINKEL, AYLING, BEVAN, *Soc.* **1928**, 2533).

3.5.6-Trichlor-4-benzoyloxy-o-xylol, Benzoat des 2.5.6-Trichlor-asymm.-o-xylenols $C_{15}H_{11}O_2Cl_3$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_3(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 120° (HINKEL, *Soc.* **125**, 1853).

4-Benzoyloxy-m-xylol, [2.4-Dimethyl-phenyl]-benzoat, asymm. m-Xylenylbenzoat $C_{15}H_{14}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (H 122). Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 38—39° (MEISENHEIMER, HANSSEN, WÄCHTEROWITZ, *J. pr.* [2] **119**, 341), 37—38° (PALFRAY, DUBOC, *C. r.* **185**, 1480). Kp_{12}: 186—188° (MEI., H., W.). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130—140° 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzophenon und wenig 5-Oxy-2.4-dimethyl-benzophenon (MEI., H., W.; v. AUWERS, MAUSS, *B.* **61**, 1504).

5-Brom-4-benzoyloxy-m-xylol, Benzoat des 6-Brom-asymm.-m-xylenols $C_{15}H_{13}O_2Br$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 54° (PALFRAY, DUBOC, *C. r.* **185**, 1481). Kp_{15}: 216° (korr.). Leicht löslich in Alkohol.

3.5.6-Trichlor-2-benzoyloxy-p-xylol, Benzoat des 3.4.6-Trichlor-p-xylenols $C_{15}H_{11}O_2Cl_3$ = = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_3(CH_3)_2$. Krystalle. F: 101° (BUREŠ, RUBEŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8, 258; *C.* **1929** I, 507). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther und Benzol.

3-Nitro-2-benzoyloxy-p-xylol, Benzoat des 6-Nitro-p-xylenols $C_{15}H_{13}O_4N$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Durch Benzoylierung von 3-Nitro-2-oxy-p-xylol (E I 6, 246) (v. AUWERS, SCHORNSTEIN, *Fortsch. Ch. Phys.* 18, Nr. 2, S. 41; *C.* **1924** II, 2269). — Krystalle (aus Benzin). F: 79—80°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und alkoh. Salzsäure 4.7-Dimethyl-2-phenyl-benzoxazol (Syst. Nr. 4199).

[α-Phenyl-propyl]-benzoat, Benzoat des dl-Äthylphenylcarbinols $C_{16}H_{16}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Benzaldehyd auf 1 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther in der Kälte und 1-stdg. Kochen des Reaktionsprodukts mit 1 Mol Benzoylchlorid; Ausbeute ca. 50% (RHEINBOLDT, ROLEFF, *J. pr.* [2] **109**, 190). — Kp_{12}: 183,5—184,5°. — Gibt bei der Verseifung Benzoesäure und Äthylphenylcarbinol.

3.3.3-Trichlor-2-benzoyloxy-1-phenyl-propan, Benzoat des Trichlormethyl-benzyl-carbinols $C_{16}H_{13}O_2Cl_3$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CCl_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Kp_{660}: 210—211° (HOWARD, *Am. Soc.* **48**, 775).

[γ-Phenyl-propyl]-benzoat, Hydrocinnamylbenzoat $C_{16}H_{16}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C_6H_5$. Kp_{12}: 205—206° (v. BRAUN, KOCHENDÖRFER, *B.* **56**, 2175). — Über Geschwindigkeit der Verseifung vgl. KINDLER, *Ar.* **1929**, 546.

Benzoesäure-[4-isopropyl-phenylester], [4-Isopropyl-phenyl]-benzoat, Cumenolbenzoat, Australolbenzoat $C_{16}H_{16}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 122). F: 71,5° (EARL, TRIKOJUS,

J. Pr. Soc. N. S. Wales **59**, 301; *C.* **1927** II, 808), 73—74° (PENFOLD, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **61**, 179; *C.* **1929** I, 948).

[β-Phenyl-propyl]-benzoat, Benzoat des Hydratropaalkohols $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$ (E I 69). Kp_{20}: 198—200° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 283).

6-Benzoyloxy-1-methyl-3-äthyl-benzol, [2-Methyl-4-äthyl-phenyl]-benzoat $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Petroläther). F: 47—49° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 272).

2-Benzoyloxy-mesitylen, Mesitylbenzoat $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 61,5—62,5° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **464**, 306).

4-Benzoyloxy-1-sek.-butyl-benzol, [4-sek.-Butyl-phenyl]-benzoat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Fast farbloses viscoses Öl (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **117**, 123).

1-Benzoyloxy-2-phenyl-butan, [β-Phenyl-butyl]-benzoat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{18}: 202—203° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 284). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4-Benzoyloxy-1-tert.-butyl-benzol, [4-tert.-Butyl-phenyl]-benzoat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$ (H 122). F: 80—81° (HENRY, SHARP, *Soc.* **1926**, 2434).

1-Benzoyloxy-2-methyl-2-phenyl-propan, [β-Phenyl-isobutyl]-benzoat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$. F: 37,5° (DARZENS, LÉVY, *C. r.* **189**, 1289).

Benzoesäure-carvacrylester, Carvacrylbenzoat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 123). Kp_{14}: 191° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 82). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 60° 4-Oxy-3-methyl-benzophenon (R., SCH.; vgl. JOHN, BEETZ, *J. pr.* [2] **149** [1937], 168).

Benzoesäure-thymylester, Thymylbenzoat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 123). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2002. — Liefert bei 5-stdg. Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 60° 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzophenon (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 82).

[4.6-Dibrom-5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-benzoat, Benzoat des 2.4-Dibrom-thymols $C_{17}H_{16}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 123). Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90° (JOST, RICHTER, *B.* **56**, 121).

[4-Isopropyl-benzyl]-benzoat, Cuminylbenzoat $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. $Kp_{20,5}$: 220°; D_4^{19}: 1,076; n_D^{19}: 1,555 (BERT, *Bl.* [4] **37**, 1582).

1-Benzoyloxy-2-methyl-2-phenyl-butan, Benzoat des 2-Methyl-2-phenyl-butanols-(1) $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 46° (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1426; *A. ch.* [10] 2, 23). Kp_{12}: 202—204°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Petroläther, etwas schwerer in Alkohol.

4-Benzoyloxy-2-methyl-3-phenyl-butan, Benzoat des 2-Methyl-3-phenyl-butanols-(4) $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. Viscoses Öl. Kp_{22}: 212° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 287). Löslich in organischen Lösungsmitteln.

4-Benzoyloxy-1-methyl-3.5-diäthyl-benzol, [4-Methyl-2.6-diäthyl-phenyl]-benzoat $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 103—103,5° (v. AUWERS, MAUSS, *A.* **460**, 268). Im allgemeinen leicht löslich.

1-Benzoyloxy-2-äthyl-2-phenyl-butan, Benzoat des 2-Äthyl-2-phenyl-butanols-(1) $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$. Viscose Flüssigkeit. Kp_{18}: 210° (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1426; *A. ch.* [10] 2, 20).

Dihydrocholesterin-benzoat, β-Cholestanol-benzoat $C_{34}H_{52}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{27}H_{47}$ und isomere Verbindungen (z. B. Koprosterin-benzoat, Epikoprosterin-benzoat) s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Ergostanol-benzoat $C_{35}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{28}H_{49}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Benzoesäurecinnamylester, Cinnamylbenzoat $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *V.* Über Vorkommen in der Siam-Benzoë vgl. LÜDY, *Ar.* **231** [1893], 465; REINITZER, *Ar.* **1926**, 132, 133. — *B.* Aus Zimtalkohol und Benzoylchlorid in Pyridin (RUPE, MÜLLER, *Helv.* **4**, 845). Beim Erhitzen von α-Phenyl-trimethylenglykol-dibenzoat im Vakuum auf 150—160° (RU., M.). — Aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Öl. Kp_{13}: 209° (RU., M.).

[α-Phenyl-allyl]-benzoat, Benzoat des Vinylphenylcarbinols $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH:CH_2$. Schwach aromatisch riechendes Öl. Kp_{12}: 182° (RUPE, MÜLLER, *Helv.* **4**, 846).

5-Benzoyloxy-hydrinden $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3 <^{CH_2}_{CH_2}> CH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 106—107° (BORSCHE, JOHN, *B.* 57, 659).

6-Benzoyloxy-tetralin, Tetralyl-(6)-benzoat $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3 <^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}$. Prismen (aus Alkohol). F: 96° (SCHROETER, *A.* 426, 121; HÜCKEL, *A.* 451, 121). Kp_{10}: 220—222° (SCH.). — Liefert bei der Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von Platinmohr Dekalin und in geringerer Menge das (durch Verseifung nachgewiesene) Hexahydrobenzoat des cis-β-Dekalols I (H.). Schwer verseifbar (SCH.).

3-Benzoyloxy-1-phenyl-cyclohexan, [3-Phenyl-cyclohexyl]-benzoat $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol oder Methanol). F: 68° (BOYD, CLIFFORD, PROBERT, *Soc.* 117, 1388). Bei Siedetemperatur leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4-Benzoyloxy-1-cyclohexyl-benzol, [4-Cyclohexyl-phenyl]-benzoat $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_{11}$. Krystalle (aus Alkohol oder Methanol). F: 114—114,5° (BARTLETT, GARLAND, *Am. Soc.* 49, 2100), 118,5° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 734).

Benzoat des Isobutyl-styryl-carbinols $C_{20}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH <^{CH_2 \cdot CH(CH_3)_2}_{CH:CH \cdot C_6H_5}$. Prismen (aus Petroläther oder Alkohol). F: 59—60° (HESS, WUSTROW, *A.* 437, 268).

Benzoat des 4-[4-Methyl-cyclohexyl]-phenols $C_{20}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 87° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 735).

Cholesterin-benzoat $C_{34}H_{50}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{27}H_{45}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Pseudocholesterin-benzoat $C_{34}H_{50}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{27}H_{45}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

α-Ergostenol-benzoat $C_{35}H_{52}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{28}H_{47}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

x-Dibrom-5-benzoyloxy-inden $C_{16}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_9H_5Br_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 139° (BORSCHE, JOHN, *B.* 57, 660).

9-Benzoyloxy-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen, ar. Oktahydroanthranylbenzoat $C_{21}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_{17}$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 129° (SKITA, *B.* 58, 2693), 128° (v. BRAUN, BAYER, *B.* 58, 2678). Sehr schwer löslich in Alkohol (v. B., B.).

Stigmasterin-benzoat $C_{36}H_{52}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{29}H_{47}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

α-Amyrin-benzoat, α-Amyrenol-benzoat $C_{37}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$ (H 124). *B.* Neben β-Amyrin-benzoat beim Erhitzen von rohem Amyrin mit Benzoylchlorid auf 130° (ZINKE, FRIEDRICH, ROLLETT, *M.* 41, 260; vgl. VESTERBERG, *B.* 23 [1890], 3189) oder mit Benzoesäureanhydrid auf 150° (Ro., *M.* 47, 441); Trennung von β-Amyrin-benzoat erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton, Essigester oder Chloroform + Alkohol (Z., F., Ro., *M.* 41, 260, 262). — Prismen (aus Alkohol); rhombisch (SCHULZ, *M.* 41, 268). Krystalle mit $1C_4H_8O_2$ (aus Essigester) (Z., F., Ro.). $[\alpha]_D^{16}$: +96,4° [1]) (Chloroform; p = 1,3) (Z., F., Ro.); $[\alpha]_D$: +87,3° (Benzol; c = 5,5) (RUZICKA, Mitarb., *A.* 471, 30). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigester, ziemlich schwer in siedendem Alkohol (Z., F., Ro.). Thermische Analyse des Systems mit β-Amyrin-benzoat (Eutektikum bei ca. 176° und ca. 77% α-Amyrin-benzoat): DISCHENDORFER, *M.* 46, 407. Löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit citronengelber Farbe und grüner Fluorescenz (Z., F., Ro.). — Zerfällt bei der Destillation über erhitzte Kupferspäne im Kohlendioxydstrom in Benzoesäure und einen Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$, der mit Brom in Schwefelkohlenstoff ein Dibromid $C_{30}H_{48}Br_2$ (Nadeln aus Essigester; F: 259—260°) gibt (Z., *M.* 42, 441). Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig Oxy-α-amyrin-benzoat (S. 135) (ROLLETT, SCHMIDT, *M.* 45, 521). Liefert mit Brom in Eisessig Brom-α-amyrin-benzoat (Z., F., Ro.).

Brom-α-amyrin-benzoat $C_{37}H_{53}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{48}Br$. *B.* Aus α-Amyrin-benzoat und Brom in Eisessig (ZINKE, FRIEDRICH, ROLLETT, *M.* 41, 263). — Krystalle (aus Alkohol). F: 239° (korr.) (SCHMID, LUDWIG, *M.* 48, 581). Löslich in Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Petroläther und siedendem Eisessig; löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit brauner Farbe und schwacher grüner Fluorescenz (Z., F., R.).

β-Amyrin-benzoat $C_{37}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$ (H 125). *B.* s. o. bei α-Amyrin-benzoat. — Krystalle (aus Petroläther, Chloroform + Alkohol oder Schwefelkohlenstoff + Alkohol). Monoklin (SCHULZ, *M.* 41, 264). F: 229—230° (unkorr.) (ZINKE, FRIEDRICH, ROLLETT, *M.* 41, 264), 231° (korr.) (SCHMID, LUDWIG, *M.* 48, 581), 232—234° (VESTERBERG, WESTERLIND, *A.* 428, 250). $[\alpha]_D^{16}$: +100,2° (Chloroform; p = 1,3) (Z., F., R.). Leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Methanol, Alkohol und Aceton (Z., F., R.). Thermische Analyse des Systems mit α-Amyrin-benzoat (Eutektikum bei ca. 176° und ca. 23%

[1]) Aus den im Original angegebenen Daten berechnet.

β-Amyrin-benzoat): DISCHENDORFER, *M.* 46, 407. — Bei der Destillation über erhitztes Kupfer im Wasserstoff- oder Kohlendioxydstrom bei 12 mm Druck entstehen geringe Mengen Di-β-amyrinäther (E II 6, 570) (ROLLETT, *M.* 47, 441). Gibt mit Brom je nach den Bedingungen Brom-β-amyrin-benzoat (R., *M.* 47, 442) oder Dibrom-β-amyrin-benzoat (Z., F., R., *M.* 41, 266).

Brom-β-amyrin-benzoat $C_{37}H_{53}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{48}Br$. *B.* Man versetzt eine Lösung von β-Amyrin-benzoat in Eisessig + Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur bis zur bleibenden Braunfärbung mit einer Lösung von Brom in Eisessig (ROLLETT, *M.* 47, 439, 442). — Krystallisiert aus Aceton oder Äther je nach den Bedingungen in wasserfreien Nadeln, in 1 H_2O(?) enthaltenden breiten Krystallen, die an der Luft verwittern, oder in sehr wenig Lösungsmittel enthaltenden lanzettförmigen Nadeln, die sich bei 120° trüben. F: 202° (unkorr.); die wasserhaltigen(?) Krystalle schmelzen bei 140—150° und werden bei 160—170° wieder fest. Leicht löslich in heißem Alkohol und in kaltem Aceton und Essigester, sehr leicht in Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach braungelber Farbe.

Dibrom-β-amyrin-benzoat $C_{37}H_{52}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{47}Br_2$. *B.* Aus β-Amyrin-benzoat und überschüssigem Brom in Eisessig bei Zimmertemperatur (ZINKE, FRIEDRICH, ROLLETT, *M.* 41, 266). — Nadeln (aus Aceton). F: 211—212° (unkorr.) (Z., F., R.). — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unter Bildung eines amorphen Produktes verseift (R., *M.* 43, 413, 415).

Lupeolbenzoat $C_{37}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$ (H 125 als $C_{38}H_{54}O_2$ formuliert). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. die bei Lupeol (E II 6, 571) zitierte Literatur. — F: 260° (ZELLNER, *M.* 47, 667), 265° (ULTÉE, *Bl. Jardin bot. Buit.* [3] 5, 243; *C.* 1923 I, 1191), 272° (korr.) (GOODSON, *Biochem. J.* 15, 127). $[\alpha]_D$: +62,0° (Chloroform; c = 2,5) (G.).

α-Allolupeol-benzoat $C_{37}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$. Prismen (aus Aceton). F: 256° (NÖJD, *Ar.* 1927, 385). $[\alpha]_D^{15}$: +42,8° (Chloroform; c = 8,4). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwer in Aceton, fast unlöslich in Alkohol und Eisessig.

β-Allolupeol-benzoat $C_{37}H_{54}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{49}$. Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 228° (NÖJD, *Ar.* 1927, 387). Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in Alkohol und Aceton.

3-Chlor-1-benzoyloxy-naphthalin, [3-Chlor-naphthyl-(1)]-benzoat $C_{17}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6Cl$. Nadeln (aus Ligroin). F: 118—119° (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] 103, 386).

2.4-Dinitro-1-benzoyloxy-naphthalin, [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-benzoat $C_{17}H_{10}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-naphthol-(1) und Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* 408 [1915], 311). Bei der Einw. von Benzoesäure auf Glutacondialdehyd-imid-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)-imid] (E I 12, 531) in siedendem Alkohol (Z., K.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 174°.

Benzoesäure-β-naphthylester, β-Naphthylbenzoat, Benzonaphthol $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$ (H 125; E I 70). *B.* Durch Einw. von 50%iger Schwefelsäure auf N-Phenyl-benzimino-β-naphthyläther (Syst. Nr. 1611) (CHAPMAN, *Soc.* 1927, 1746). — *Darst.* Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch aus Benzoesäure und β-Naphthol bei 130° (J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 174). — F: 106—106,5° (CH.), 108° (HÜCKEL, *A.* 451, 121). Thermische Analyse des Systems mit Salol (Eutektikum bei 34° und 13,1% β-Naphthylbenzoat): ANGELETTI, *Ann. Chim. applic.* 17, 269; *C.* 1927 II, 1571. — Liefert beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan 2-Oxy-1-benzoyl-naphthalin, beim Verschmelzen mit Aluminiumchlorid + Natriumchlorid bei 140—150° unter Durchleiten von Sauerstoff 4-Oxy-benzanthron (I. G. Farbenind., D.R.P. 453280; *Frdl.* 16, 1405). Verhält sich bei der Hydrierung analog Tetralyl-(6)-benzoat (S. 104) (H.). — Ältere Literatur über das physiologische Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 329. — Prüfung auf Reinheit: BÜMMING, *Ar.* 1926, 385; Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1941], S. 50.

4.6-Dibrom-2-benzoyloxy-naphthalin, [4.6-Dibrom-naphthyl-(2)]-benzoat $C_{17}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_5Br_2$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dibrom-naphthol-(2) (E II 6, 607) mit Benzoylchlorid in Benzol (FRANZEN, STÄUBLE, *J. pr.* [2] 103, 374). — Nadeln (aus Benzol). F: 128—129°.

6-Benzoyloxy-2-methyl-naphthalin, [6-Methyl-naphthyl-(2)]-benzoat $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129° (DZIEWONSKI, SCHOENOWNA, WALDMANN, *B.* 58, 1214). Leicht löslich in siedendem Alkohol.

1-Benzoyloxy-2-isopropyl-naphthalin, [2-Isopropyl-naphthyl-(1)]-benzoat $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 121° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 744).

3 (oder 7)-Benzoyloxy-1.6-diisopropyl-naphthalin, [4.7 (oder 3.8)-Diisopropyl-naphthyl-(2)]-benzoat $C_{23}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_5(C_3H_7)_2$. Tafeln (aus Ligroin). F: 99° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 750).

Ergosterin-benzoat $C_{35}H_{48}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{28}H_{43}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Benzoat der Enolform des α-Amyrons (α-Amyranons), α-Amyrenol-benzoat $C_{37}H_{52}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{30}H_{47}$. *B.* Durch Erhitzen von α-Amyron (E II 7, 334) mit Benzoylchlorid auf 130—150° (ZINKE, *M.* 42, 443). — Blättchen (aus Alkohol und Eisessig). F: 197—198° (unkorr.). Löslich in kaltem Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Essigester sowie in heißem Eisessig, Alkohol und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit 5%iger methylalkoholischer Kalilauge α-Amyron zurück.

Benzoat der Enolform des Brom-α-amyrons, Brom-α-amyrenol-benzoat $C_{37}H_{51}O_2Br = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{30}H_{46}Br$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ZINKE, *M.* 42, 445). — Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 226—227° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem Eisessig, leicht in Äther und Essigester. Löst sich in Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen mit orangegelber Farbe.

Benzoat der Enolform des β-Amyrons (β-Amyranons), β-Amyrenol-benzoat $C_{37}H_{52}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{30}H_{47}$. *B.* Beim Erhitzen von β-Amyron (E II 7, 334) mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 200° (ROLLETT, *M.* 43, 417). — Krystalle (aus Alkohol oder wäßr. Aceton). F: 181° bis 182° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in anderen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit 5%iger alkoholischer Kalilauge β-Amyron zurück.

3.5.4'-Tribrom-2-benzoyloxy-diphenyl $C_{19}H_{11}O_2Br_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot C_6H_4Br$. Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133° (v. AUWERS, WITTIG, *J. pr.* [2] 108, 103). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin.

5-Brom-3-benzoyloxy-diphenyl $C_{19}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Br\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (HINKEL, HEY, *Soc.* 1928, 1203, 1839).

4.5-Dibrom-3-benzoyloxy-diphenyl $C_{19}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 104° (HINKEL, HEY, *Soc.* 1928, 1203, 1840).

4-Benzoyloxy-diphenyl, p-Diphenylylbenzoat $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$ (H 126). F: 150—151° (BLICKE, WEINKAUFF, *Am. Soc.* 54 [1932], 331; HEY, JACKSON, *Soc.* 1936, 804; vgl. RAIFORD, COLBERT, *Am. Soc.* 47, 1456).

Benzoesäure-benzhydrylester, Benzhydrylbenzoat $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)_2$ (H 126; E I 70). *B.* Bei der Einw. von Benzoesäureanhydrid auf die Brommagnesiumverbindung des Benzhydrols (E II 6, 632) (GILMAN, SCHULZE, *R.* 47, 756). — Wird bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Xylol in Benzoesäure und Diphenylmethan gespalten (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* 54, 2040).

4'-Benzoyloxy-2-methyl-diphenyl $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 89° (KLIEGL, HUBER, *B.* 53, 1653). Sehr leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig.

4'-Benzoyloxy-4-methyl-diphenyl $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Blättchen (aus Eisessig). F: 188° (KLIEGL, HUBER, *B.* 53, 1653). Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther, Alkohol, Aceton und Ligroin.

α-Benzoyloxy-dibenzyl, Benzoat des dl-Phenylbenzylcarbinols $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das aus Benzaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid in Äther erhaltene Reaktionsprodukt (BANÚS, *An. Soc. españ.* 26, 393; *C.* 1929 II, 1413). — Nadeln. F: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther.

4-Benzoyloxy-α-methyl-diphenylmethan, 1-Phenyl-1-[4-benzoyloxy-phenyl]-äthan $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82—83° (HUSTON, LEWIS, GROTEMUT, *Am. Soc.* 49, 1367).

2-Benzoyloxy-1.1-diphenyl-äthan, [β.β-Diphenyl-äthyl]-benzoat $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 90—91° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 291). Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol.

4-Benzoyloxy-3-methyl-diphenylmethan, Benzoat des 4-Benzyl-o-kresols $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 736).

9-Benzoyloxy-1.2.3.4-tetrahydro-anthracen, Benzoat des 1.2.3.4-Tetrahydro-anthranols-(9) $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{14}H_{13}$. F: 142° (v. BRAUN, BAYER, *B.* 58, 2676). Schwer löslich in Alkohol.

4-Benzoyloxy-α-äthyl-diphenylmethan, 1-Phenyl-1-[4-benzoyloxy-phenyl]-propan $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 67—68° (HUSTON, LEWIS, GROTEMUT, *Am. Soc.* 49, 1367).

1-Benzoyloxy-2.2-diphenyl-propan, [β.β-Diphenyl-propyl]-benzoat $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_3$. Körner (aus Äther + Ligroin). F: 94—95° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 293).

3-Benzoyloxy-2-äthyl-1.2-diphenyl-propan, Benzoat des 2-Phenyl-2-benzyl-butanols-(1) $C_{24}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Viscose Masse. Mischbar mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln (BLONDEAU, *C. r.* 174, 1426; *A. ch.* [10] 2, 25).

3-Benzoyloxy-2-methyl-4.4-diphenyl-butan, Benzoat des Isopropyl-benzhydryl-carbinols $C_{24}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH<^{CH(CH_3)_2}_{CH(C_6H_5)_2}$. *B.* Bei 30-stdg. Erhitzen von Isopropyl-benzhydryl-carbinol mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 190° (DANILOW, Ж. 52, 416; *C.* 1923 III, 1017). — Krystallaggregate (aus Petroläther), Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°.

9-Benzoyloxy-fluoren, Fluorenyl-(9)-benzoat $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{13}H_9$ (E I 70). *B.* Aus 9-Oxy-fluoren, Benzoylchlorid und Pyridin in siedendem Benzol (KLIEGL, WÜNSCH, WEIGELE, *B.* 59, 641). — Krystalle (aus Methanol). F: 101—102°.

9-Benzoyloxy-9-methyl-fluoren $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{13}H_8\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 173° (WIELAND, CEREZO, *A.* 457, 253). Schwer löslich in Alkohol. — Zerfällt beim Kochen mit Eisessig in Benzoesäure und 9-Methylen-fluoren.

3-Benzoyloxy-1.1-diphenyl-propen-(1), [γ.γ-Diphenyl-allyl]-benzoat, Benzoat des γ-Phenyl-zimtalkohols $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:C(C_6H_5)_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 89° bis 90° (ZIEGLER, TIEMANN, *B.* 55, 3412).

1-[4-Benzoyloxy-phenyl]-hydrinden $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot HC<^{C_6H_4}_{CH_2}>CH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (COURTOT, *C. r.* 187, 662).

3-Benzoyloxy-2-methyl-1.1-diphenyl-propen-(1), Benzoat des β-Methyl-γ-phenyl-zimtalkohols $C_{23}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):C(C_6H_5)_2$. Krystalle (aus Benzin). F: 116° (ZIEGLER, TIEMANN, *B.* 55, 3413).

9-Benzoyloxy-anthracen, Anthranylbenzoat $C_{21}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{14}H_9$ (H 127). F: 170° bis 172° (BARNETT, MATTHEWS, *Soc.* 123, 389).

10-Chlor-2.7-dibrom-9-benzoyloxy-phenanthren $C_{21}H_{11}O_2ClBr_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{14}H_6ClBr_2$. Gelbrot. F: 193° (J. SCHMIDT, BÜRKERT, *B.* 60, 1362).

10-Chlor-4-nitro-9-benzoyloxy-phenanthren $C_{21}H_{12}O_4NCl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{14}H_7Cl\cdot NO_2$. Krystalle (aus Eisessig). F: 188—189° (J. SCHMIDT, AECKERLE, *B.* 57, 367).

10-Chlor-5-nitro-9-benzoyloxy-phenanthren $C_{21}H_{12}O_4NCl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{14}H_7Cl\cdot NO_2$. Krystalle (aus Eisessig). F: 196° (J. SCHMIDT, AECKERLE, *B.* 57, 367).

10-Chlor-7-nitro-9-benzoyloxy-phenanthren $C_{21}H_{12}O_4NCl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{14}H_7Cl\cdot NO_2$. F: 220° (J. SCHMIDT, AECKERLE, *B.* 57, 366).

2-Benzoyloxy-1-benzyl-naphthalin, 1-Benzyl-naphthol-(2)-benzoat $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 128 als Benzoesäure-[x-benzyl-naphthyl-(2)]-ester beschrieben). F: 96,5—97,5° (CLAISEN, *A.* 442, 244; *Z. ang. Ch.* 36, 478).

4-Benzoyloxy-1-benzyl-naphthalin, 1-Benzyl-naphthol-(4)-benzoat $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2.C_6H_5$ (H 127 als Benzoesäure-[x-benzyl-naphthyl-(1)]-ester beschrieben). F: 103° (DZIEWONSKI, DZIECIELEWSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] 1927, 275; *C.* 1928 I, 57).

9-Benzoyloxy-1.10-trimethylen-phenanthren $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{17}H_{13}$. *B.* Aus 9-Oxy-1.10-trimethylen-phenanthren (E II 6, 681; vgl. a. E II 7, 942) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, BAYER, *B.* 58, 2684). — F: 135°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2-Benzoyloxy-3-[α-phenyl-propyl]-1-benzyliden-cyclohexen-(2) $C_{29}H_{28}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Additionsprodukt aus 1.3-Dibenzyliden-cyclohexanon-(2) und Äthylmagnesiumbromid (MANOLESCO, *C. r.* 172, 1362). — F: 105°. Leicht löslich in Äther und Chloroform. — Gibt bei der Spaltung mit Alkohol oder alkoh. Kalilauge ein zersetzliches Öl.

$$\begin{array}{c} O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot C{=}C{-}C{:}CH\cdot C_6H_5 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array}$$

4-Benzoyloxy-triphenylmethan $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 125° (HUSTON, LEWIS, GROTEMUT, *Am. Soc.* 49, 1367).

Benzoesäure-triphenylmethylester, Triphenylmethylbenzoat, Tritylbenzoat $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Kaliumverbindung des Triphenylcarbinols in Benzol (BLICKE, *Am. Soc.* 45, 1968). Aus Triphenylchlormethan und Silberbenzoat in Benzol bei 60° (BL., *Am. Soc.* 45, 1969). — Krystalle (aus Benzol oder Chloroform + Petroläther). F: 165—166°.

3-Benzoyloxy-1.2.2-triphenyl-propan, [β.β.γ-Triphenyl-propyl]-benzoat $C_{28}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 95° (RAMART, AMAGAT, *C. r.* 182, 1343; *A. ch.* [10] 8, 295).

9 - Benzoyloxy - 1.2 - benzo - anthracen $C_{25}H_{16}O_2$, Formel I. Zur Konstitution vgl. COOK, *Soc.* 1930, 1089, 1094. — *B.* Durch Erwärmen von 9-Oxy-1.2-benzo-anthracen (E II 7, 476) mit Benzoesäureanhydrid in Pyridin (BARNETT, MATTHEWS, *Chem. N.* 130, 339; *C.* 1925 II, 562). — Krystalle (aus Toluol). F: 202—203° (B., M.), 201—202° (C.). — Oxydation mit Eisenchlorid in siedendem Eisessig: B., M.

I. $C_6H_5 \cdot CO \cdot O$ II. $O \cdot CO \cdot C_6H_5$

10-Benzoyloxy-1.2-benzo-anthracen $C_{25}H_{16}O_2$, Formel II. Zur Konstitution vgl. COOK, *Soc.* 1930, 1089, 1093. — *B.* Aus 10-Oxy-1.2-benzo-anthracen (E II 7, 476) und Benzoesäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (BARNETT, MATTHEWS, *Chem. N.* 130, 339; *C.* 1925 II, 562). — Krystalle (aus Toluol). F: 171—172° (B., M.; C.).

β-Benzoyloxy-α.α.β-triphenyl-äthylen, Triphenylvinyl-benzoat $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)_2$ (H 128). *B.* Durch Umsetzung von Diphenylketen mit Phenylmagnesiumbromid in absol. Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid (GILMAN, HECKERT, *Am. Soc.* 42, 1013). — Krystalle (aus Alkohol). F: 153°.

1-Benzoyloxy-1.1.3-triphenyl-propin-(2), Benzoat des Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinols $C_{28}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C \vdots C \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-1.3.3-triphenyl-propin-(1) (E II 5, 644) und Silberbenzoat in siedendem Benzol (MOUREU, DUFRAISSE, HOUGHTON, *Bl.* [4] 41, 55). — Schmilzt bei 95—100° (M., D., H.). — Gibt beim Erhitzen geringe Mengen Rubren (E II 5, 725) und einen bei 245° schmelzenden Kohlenwasserstoff (ROBIN, *C. r.* 189, 338; vgl. a. M., D., LOTTE, *Bl.* [4] 47 [1930], 221).

2-Benzoyloxy-1.1.2.3.3-pentaphenyl-cyclopentan, [1.2.2.5.5-Pentaphenyl-cyclopentyl]-benzoat $C_{42}H_{34}O_2 = \frac{C_6H_5 \cdot CO \cdot O}{C_6H_5}\!>\!C\!<\!\frac{C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2}{C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2}$. *B.* Neben wenig 1.1.2.3.3-Pentaphenyl-cyclopentanol-(2) bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1.4-Dinatrium-1.1.4.4-tetraphenylbutan in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 28). — Krystalle (aus Eisessig). F: 240°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol und Nitrobenzol, fast unlöslich in Äther. [H. RICHTER]

Benzoesäureester acyclischer und isocyclischer Polyoxy-Verbindungen.

Benzoesäure-[β-oxy-äthylester], [β-Oxy-äthyl]-benzoat, Äthylenglykol-monobenzoat $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (E I 70). *B.* Durch Erhitzen von Natriumbenzoat mit überschüssigem Äthylenchlorhydrin und etwas Diäthylamin auf 130° (CRETCHER, PITTENGER, *Am. Soc.* 47, 2561). Beim Kochen von Äthylenglykol-dibenzoat mit Äthylenglykol und Kaliumcarbonat in trockenem Chloroform (E. FISCHER, *B.* 53, 1638). — F: 37—38° (BAMBERGER, ELGER, *A.* 475, 298 Anm. 2), 36,5—37,5° (VERKADE, TOLLENAAR, POSTHUMUS, *R.* 61 [1942], 380). Kp_{10}: 154—157° (F.); Kp_{15}: 163—165° (B., E.); Kp_{21}: 173° (C., P.). D_{15}^{15}: 1,0937 (C., P.). — Bei der Destillation unter Atmosphärendruck entstehen Äthylenglykol-dibenzoat und Äthylenglykol (C., P.). Geht auch beim Kochen mit Kaliumcarbonat in trockenem Chloroform zum Teil in Äthylenglykol-dibenzoat über (F.). Reagiert nicht mit Phthalsäureanhydrid in siedendem Benzol (B., E., *A.* 475, 298). — Zur therapeutischen Anwendung (E I 70) vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 322. — Das Phenylurethan schmilzt bei 115° (C., P.).

β'-Chlor-β-benzoyloxy-diäthyläther $C_{11}H_{13}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von β.β'-Dichlor-diäthyläther mit Natriumbenzoat und etwas Diäthylamin auf 140°, neben geringen Mengen β.β'-Dibenzoyloxy-diäthyläther (CRETCHER, PITTENGER, *Am. Soc.* 47, 165). — Kp_{25}: 191° (korr.). D_{15}^{15}: 1,1841.

[β-Benzoyloxy-äthyl]-vinyl-äther, Äthylenglykol-vinyläther-benzoat $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH:CH_2$. Dickflüssiges Öl. Kp_9: 133° (HILL, PIDGEON, *Am. Soc.* 50, 2724). — Wird durch geringe Mengen konz. Säure nicht verändert.

β.β'-Dibenzoyloxy-diäthyläther, Diäthylenglykol-dibenzoat $C_{18}H_{18}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2O$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von β.β'-Dichlor-diäthyläther mit Natriumbenzoat und etwas Diäthylamin auf 200° (CRETCHER, PITTENGER, *Am. Soc.* 47, 165). — Kp_{24}: 279—281° (korr.). D_{15}^{15}: 1,1701.

Benzoat des „Dimethylaminotriäthylenalkohols" $C_{15}H_{23}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von Dimethylamino-triäthylenalkohol (E II 4, 719) mit Benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.*

[4] 41, 1053). — Hydrochlorid $C_{15}H_{23}O_4N + HCl$. Hygroskopisch. Schwer krystallisierbar. — Hydrobromid. Schwer krystallisierbar.

Äthylenglykol-dibenzoat $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 129). *B.* Aus Äthylenglykol-monobenzoat beim Kochen mit Chloroform und Kaliumcarbonat (E. Fischer, *B.* 53, 1637) oder bei der Destillation unter Atmosphärendruck (Cretcher, Pittenger, *Am. Soc.* 47, 2562). — Liefert beim Kochen mit absol. Alkohol und wenig Kaliumcarbonat Benzoesäureäthylester, Kaliumbenzoat und sehr wenig Äthylenglykol-monobenzoat; reagiert analog mit siedender Natriummethylat-Lösung (F.). Beim Kochen mit Äthylenglykol und Kaliumcarbonat in trockenem Chloroform erhält man Äthylenglykol-monobenzoat (F.).

β - Benzoyloxy - β' - dimethylamino - diäthyläther, Benzoat des Dimethylaminoäthylglykols $C_{13}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Dimethylaminoäthylglykol (E II 4, 719) und Benzoylchlorid in Benzol (Fourneau, Ribas, *Bl.* [4] 41, 1051). — Schwer löslich in Wasser. Leicht verseifbar. — Hydrochlorid $C_{13}H_{19}O_3N + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther). Wirkt anästhetisch.

Hydroxymethylat, Cholin - [β - benzoyloxy - äthyläther] $C_{14}H_{23}O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Bromid $C_{14}H_{22}O_3N\cdot Br$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von β-Oxy-β'-dimethylamino-diäthyläther-brommethylat mit Benzoylchlorid (I. G. Farbenind., D.R.P. 432803; *C.* 1926 II, 1693; *Frdl.* 15, 1689). Krystalle (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther.

[β - Benzoyloxy - äthyl] - p - tolyl - sulfid $C_{16}H_{16}O_2S = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln. F: 21° (Fromm, Kohn, *B.* 54, 323). Kp_{15}: 233°. Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Ligroin und Eisessig, unlöslich in Wasser.

[β-Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfoxyd $C_{16}H_{16}O_3S = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus [β-Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid durch Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig oder besser durch Behandlung mit Brom in Eisessig oder Ligroin und Hydrolyse des entstandenen [β-Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid-dibromids (s. u.) mit Wasser (Fromm, Kohn, *B.* 54, 324). Beim Erhitzen von [β-Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid-dijodid (s. u.) mit Silberacetat in Eisessig (F., K., *B.* 54, 325). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106°. — [β-Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid-dibromid $C_{16}H_{16}O_2Br_2S = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SBr_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von [β-Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid mit Brom in Eisessig oder Ligroin unter Kühlung (F., K., *B.* 54, 325). Gelbe Krystalle. F: 101° (F., K.). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren teilweise. — [β-Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid-dijodid $C_{16}H_{16}O_2I_2S = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SI_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus [β-Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid beim Kochen mit Jod in Chloroform oder beim Verreiben mit trockenem Jod (F., K.). Weinrote Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 58—70°. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren oder beim Erhitzen unter Jodabspaltung.

[β-Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfon, [β-p-Tolylsulfon-äthyl]-benzoat $C_{16}H_{16}O_4S = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH$ (H 129). *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf [β-Oxy-äthyl]-p-tolyl-sulfon (Fromm, Kohn, *B.* 54, 324). Neben [β-Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfoxyd bei der Oxydation von [β-Benzoyloxy-äthyl]-p-tolyl-sulfid mit Permanganat und Schwefelsäure in der Kälte (F., K.).

[β-Benzoyloxy-äthyl]-benzyl-sulfon $C_{16}H_{16}O_4S = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-benzyl-sulfid durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge und Oxydation des entstandenen [β-Benzoyloxy-äthyl]-benzyl-sulfids mit 5%iger Permanganat-Lösung in der Kälte (Fromm, Jörg, *B.* 58, 307). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol 0,1 n-Natronlauge bis zur Lösung [β-Oxy-äthyl]-benzyl-sulfon, beim Kochen mit 0,1 n-Natriumäthylat-Lösung [β-Äthoxy-äthyl]-benzyl-sulfon.

β.β' - Dibenzoyloxy - diäthylsulfid, Thiodiglykol - dibenzoat $C_{18}H_{18}O_4S = (C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus Thiodiglykol und Benzoylchlorid durch Behandeln mit Natronlauge unter Kühlung (Fromm, Kohn, *B.* 54, 320). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 65°. Löslich in Eisessig, Äther, Ligroin und Chloroform, unlöslich in Wasser.

β.β' - Dibenzoyloxy - diäthylsulfoxyd $C_{18}H_{18}O_5S = (C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2SO$. *B.* Aus β.β'-Dibenzoyloxy-diäthylsulfid durch Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig oder durch Behandlung mit Brom in Ligroin und Hydrolyse des entstandenen Dibromids (s. u.) mit Wasser (Fromm, Kohn, *B.* 54, 321). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 83—85°. Löslich in Eisessig, Äther, Benzol, Chloroform und Acetanhydrid, unlöslich in Wasser. — β.β'-Dibenzoyloxy-diäthylsulfid-dibromid $C_{18}H_{18}O_4Br_2S = (C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2SBr_2$. *B.* Aus β.β'-Dibenzoyloxy-diäthylsulfid und Brom in Ligroin unter Kühlung (F., K.). Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 81°. Zersetzt sich an feuchter Luft langsam. — β.β'-Dibenzoyloxy-diäthylsulfid-dijodid $C_{18}H_{18}O_4I_2S = (C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2)SI_2$. *B.* Aus β.β'-Dibenzoyloxy-diäthylsulfid beim Verreiben mit trockenem Jod oder beim Behandeln mit Jod in Ligroin unter Kühlung (F., K.). Dunkelrote Krystalle. Sehr unbeständig.

β.β'-Dibenzoyloxy-diäthylsulfon $C_{18}H_{18}O_6S = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Durch Oxydation von β.β'-Dibenzoyloxy-diäthylsulfid mit Permanganat in Essigsäure + Schwefelsäure (FROMM, KOHN, *B.* 54, 321). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 95°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Äther.

β.β'-Dibenzoyloxy-diäthyldisulfid $C_{18}H_{18}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S—)_2$. Öl. Zersetzt sich bei der Destillation (FROMM, JÖRG, *B.* 58, 307).

γ-Jod-propylenglykol-β-methyläther-α-benzoat, 3-Jod-2-methoxy-1-benzoyloxy-propan $C_{11}H_{13}O_3I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2I$. *B.* Beim Kochen von [β-Methoxy-γ-benzoyloxy-propyl]-quecksilberjodid (S. 157) mit Jod in Essigester (SCHOELLER, D.R.P. 420447; *C.* 1926 I, 2246; *Frdl.* 15, 1451). — Farbloses, dickes Öl. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Essigester, unlöslich in Wasser.

γ-Jod-propylenglykol-dibenzoat, Glycerin-α-jodhydrin-dibenzoat, 3-Jod-1.2-dibenzoyloxy-propan $C_{17}H_{15}O_4I = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2I$. *B.* Aus Glycerin-α-jodhydrin und Benzoylchlorid in Pyridin + Chloroform anfangs bei 0°, dann bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, *B.* 53, 1632). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 56—57°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Petroläther.

Benzoesäure-[γ-oxy-propylester], [γ-Oxy-propyl]-benzoat, Trimethylenglykol-mono-benzoat $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Benzoylchlorid und 1 Mol Chinolin auf 2 Mol Trimethylenglykol anfangs bei 0°, dann bei Zimmertemperatur, neben wenig Trimethylenglykol-dibenzoat (E. FISCHER, *B.* 53, 1642). — Ziemlich dünnflüssiges Öl. Kp_{12}: 163—164°. D_4^{15}: 1,140—1,141. Löst sich in kaltem Wasser zu ca. 1%; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol, schwer in Petroläther.

Trimethylenglykol-[2.4-dinitro-phenyläther]-benzoat $C_{16}H_{14}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 95° (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 127, 2762). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Trimethylenglykol-dibenzoat $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 129; E I 71). F: 60—61° (ROJAHN, *B.* 54, 3120).

β-Chlor-β-nitro-trimethylenglykol-dibenzoat $C_{17}H_{14}O_6NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CCl(NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 114—115° (E. SCHMIDT, WILKENDORF, *B.* 55, 318).

[γ-Benzoyloxy-propyl]-benzyl-sulfid $C_{17}H_{18}O_2S = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Nicht destillierbares, dickflüssiges Öl (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 621).

Aceton-bis-[γ-benzoyloxy-propylmercaptol] $C_{23}H_{28}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot S)_2C(CH_3)_2$. Öl. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 621).

Methyläthylketon-bis-[γ-benzoyloxy-propylmercaptol] $C_{24}H_{30}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot S)_2C(CH_3) \cdot C_2H_5$. Grünliches, zähflüssiges Öl. Nicht unzersetzt destillierbar (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 622).

Benzaldehyd-bis-[γ-benzoyloxy-propylmercaptal] $C_{27}H_{28}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot S)_2CH \cdot C_6H_5$. Zähflüssiges Öl. Nicht destillierbar (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 622).

γ.γ'-Dibenzoyloxy-dipropyldisulfid $C_{20}H_{22}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot S—)_2$. Dickflüssiges Öl (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 620).

Tetramethylenglykol-äthyläther-benzoat, 1-Äthoxy-4-benzoyloxy-butan $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. F: 118° (DEWAEL, *Bl. Soc. chim. Belg.* 35, 302; *C.* 1927 I, 55).

Pentandiol-(1.3)-benzoat-(1), 3-Oxy-1-benzoyloxy-pentan, Äthyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-carbinol $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Äthyl-[β-chlor-äthyl]-carbinol mit Natriumbenzoat und Kaliumjodid auf 180° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] 27, 554). — Kp_{11}: 171°; Kp_{20}: 181°. — Liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid in Pyridin anfangs bei 0°, dann auf dem Wasserbad 1-Chlor-3-benzoyloxy-pentan.

3-Chlor-3-nitro-pentandiol-(2.4)-dibenzoat $C_{19}H_{18}O_6NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CCl(NO_2) \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116° (E. SCHMIDT, WILKENDORF, *B.* 55, 320).

[β-Dimethylamino-äthyl]-[β-benzoyloxy-β-methyl-butyl]-äther $C_{16}H_{25}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{16}H_{25}O_3N + HCl$. *B.* Aus [β-Dimethylamino-äthyl]-[β-oxy-β-methyl-butyl]-äther und Benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] 41, 1056). Durchsichtige Masse aus Alkohol + Äther). Wirkt anästhetisch.

2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3)-dibenzoat, β.β-Dimethyl-trimethylenglykol-dibenzoat $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 129). Nadeln (aus Alkohol). F: 52° bis 54° (BINCER, HESS, *B.* 61, 541).

Heptandiol-(2.5)-benzoat-(2), 6-Benzoyloxy-heptanol-(3), Äthyl-[γ-benzoyloxy-butyl]-carbinol $C_{14}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von γ-Ben-

zoyloxy-n-valeraldehyd auf überschüssiges Äthylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung, neben Diäthyl-phenyl-carbinol (HELFERICH, FRIES, *B.* 58, 1249). — Flüssigkeit. Kp_{3-4}: 133—136°.

Cyclopentan-cis-diol-(1.2)-dibenzoat $C_{19}H_{18}O_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC\cdot CH_2 \end{array} > CH_2$. Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 46,5—47,5° (VERKADE, Mitarb., *A.* 477 [1930], 289). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2240,9 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* 2 [1929], 381).

Cyclopentan-trans-diol-(1.2)-dibenzoat $C_{19}H_{18}O_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC\cdot CH_2 \end{array} > CH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 62,2—63,2° (VERKADE, Mitarb., *A.* 477 [1930], 289, 290). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2239,0 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb. ; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* 2 [1929], 381).

Cyclohexan-cis-diol-(1.2)-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array}$ (H 130 als Cyclohexan-trans-diol-1.2-dibenzoat bezeichnet). Zur Konfiguration vgl. BEDOS, *C. r.* 183, 751. — Nadeln (aus Alkohol). F: 62,6—63,6° (VERKADE, Mitarb., *A.* 477 [1930], 292). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2390,7 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* 2 [1929], 381).

Cyclohexan-trans-diol-(1.2)-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array}$ (H 130 als Cyclohexan-cis-diol-1.2-dibenzoat bezeichnet). Zur Konfiguration vgl. BEDOS, *C. r.* 183, 751. — *B.* Aus Cyclohexenoxyd durch 24-stdg. Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid im Rohr auf ca. 160° oder durch 24-stdg. Erhitzen mit Benzoesäure im Rohr auf ca. 150° und Behandlung des entstandenen Monobenzoats mit Benzoylchlorid in kaltem Pyridin (B.). — F: 93° (unkorr.) (KENDALL, OSTERBERG, *Am. Soc.* 49, 2058), 93—93,5° (VERKADE, Mitarb., *A.* 477 [1930], 293). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2386,9 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* 2 [1929], 381).

Cyclohexan-cis-diol-(1.3)-dibenzoat, cis-Resorcit-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \qquad\quad H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array}$. F: 65,5° (Maquennescher Block) (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* 189, 189; 190 [1930], 190; R., *A. ch.* [10] 14 [1930], 479).

Cyclohexan-trans-diol-(1.3)-dibenzoat, trans-Resorcit-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \qquad\quad H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array}$. F: 123,5° (Maquennescher Block) (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* 190 [1930], 190).

trans-Chinit-monobenzoat (?) $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC<\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{array}>CH\cdot OH$ (?). *B.* In geringer Menge bei der Verseifung von trans-Chinit-dibenzoat mit 1 Mol 1n-Kalilauge in Alkohol bei 50—55° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *Bl.* [4] 45, 862; R., *A. ch.* [10] 14 [1930], 533). — Krystalle. F: 58°.

cis-Chinit-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC<\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{array}>CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von cis-Chinit mit Benzoylchlorid in Chloroform + Pyridin unter Kühlung (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* 186, 1008; *Bl.* [4] 45, 861; R., *A. ch.* [10] 14 [1930], 531, 532). — Krystalle (aus Äther). F: 127° (R.).

trans-Chinit-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot HC<\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{array}>CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der cis-Form (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* 186, 1008; *Bl.* [4] 45, 861; R., *A. ch.* [10] 14 [1930], 532). — F: 151°.

1-Methyl-cyclohexan-trans-diol-(1.2)-dibenzoat $C_{21}H_{22}O_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH\text{——}CH_2\cdot CH_2 \end{array}$. F: 101,8—102,6° (VERKADE, Mitarb., *A.* 477 [1930], 293). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2543,2 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* 2 [1929], 381).

Benzoat des 1-[4-Methoxy-cyclohexyl]-butanols-(3) $C_{18}H_{26}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC<\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{array}>CH\cdot O\cdot CH_3$. $Kp_{0,25}$: 151°; Kp_9: 207° (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] 4, 436, 442). D^{24}: 1,0506. n_D^{24}: 1,518.

Dibenzoat des Homocamphersäureglykols (vgl. E II 6, 756) $C_{25}H_{30}O_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \searrow\ \nearrow CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad H_2C\text{——}CH_2 \nearrow C \searrow CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}$. F: 104—105° (PALFRAY, *C. r.* 174, 1237; *A. ch.* [9] 20, 339). Kp_2: 276—277°. $[\alpha]_D^{21}$: +34,7° (absol. Alkohol; c = 9).

Campholglykol-monobenzoat $C_{18}H_{26}O_3$ = H_2C—CH_2>C<CH_3 ; $CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$ / $CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Campholglykol (E II 6, 757) mit Benzoylchlorid und Pyridin, zuletzt auf dem Wasserbad (Rupe, Perret, *Helv.* **9**, 103). — Kp_{12}: 198—199° (unter geringer Zersetzung).

2.5-Bis-benzoyloxymethyl-hexadien-(1.5) $C_{22}H_{22}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach Rast bestimmt. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Tribenzoat des „Nitroisobutylglycerins" (S. 122) (Kleinfeller, *B.* **62**, 1597). — Gelbes Öl. Kp_9: 220°. — Gibt mit Brom in Chloroform ein nicht krystallisiert erhaltenes Tetrabromid, das sich bei der Vakuumdestillation zersetzt.

Bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(2.6)-dibenzoat $C_{23}H_{24}O_4$, Formel I. Blättchen (aus Alkohol). F: 96—97° (Meerwein, *J. pr.* [2] **104**, 186).

I. H_2C—CH—$CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$; H_2C CH_2 CH_2 ; $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC$—CH—$CH_2$

II. H_2C—CH—$C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$; H_2C H_2C CH_2 ; $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C$—CH—$CH_2$

2.6-Methylen-bicyclo-[0.3.3]-octandiol-(1.5)-dibenzoat, Tricyclononandiol-dibenzoat $C_{23}H_{22}O_4$, Formel II. Nadeln (aus Äther). F: 153—154° (Meerwein, *J. pr.* [2] **104**, 193).

Brenzcatechin-methyläther-benzoat, Guajacolbenzoat $C_{14}H_{12}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H 130). *Darst.* Durch Zufügen der berechneten Menge Phosphoroxychlorid zu einem auf 110—115° erhitzten Gemisch von Guajacol und Benzoesäure (J. Schwyzer, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 214). — Krystalle (aus Alkohol). F: 58° (Keller, Bernhard, *Ar.* **1925**, 417). — Liefert mit Silbernitrat und Acetylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff 3-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-benzoat (Oxford, *Soc.* **1926**, 2007 Anm. 1). Gibt mit 6-Methoxy-o-toluylsäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid 4'-Oxy-6.3'-dimethoxy-2-methyl-benzophenon (?) (Maniwa, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 515, S. 5; *C.* **1925** I, 2375). — Physiologisches Verhalten: H. Staub in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 331.

Brenzcatechin-β-phenäthyläther-benzoat $C_{21}H_{18}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Rötliche Nadeln (aus Ligroin). F: 78—79° (Sieglitz, Koch, *B.* **58**, 81).

Äthylenglykol-phenyläther-[2-benzoyloxy-phenyläther] $C_{21}H_{18}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 60—61° (Kohn, Safrin, *M.* **43**, 562).

Trimethylenglykol-phenyläther-[2-benzoyloxy-phenyläther] $C_{22}H_{20}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 60—61° (Kohn, Safrin, *M.* **43**, 565).

Trimethylenglykol-bis-[2-benzoyloxy-phenyläther] $C_{29}H_{24}O_6$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 91—93° (Kohn, Wilhelm, *M.* **43**, 555).

Brenzcatechin-acetat-benzoat $C_{15}H_{12}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther + Aceton). F: 78° (Green, *Soc.* **1927**, 502). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser.

Brenzcatechin-dibenzoat $C_{20}H_{14}O_4$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$ (H 130). *B.* Aus Brenzcatechin und Benzoylchlorid in Gegenwart von wenig Zinn(IV)-chlorid (Reihlen, D.R.P. 463518; *C.* **1929** I, 2230; *Frdl.* **16**, 405). — F: 86°.

4-Brom-brenzcatechin-dibenzoat $C_{20}H_{13}O_4Br$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3Br$. Stäbchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 111° (Rosenmund, Kuhnhenn, *B.* **56**, 1269). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff.

3.4-Dibrom-brenzcatechin-1-methyläther-2-benzoat, 3.4-Dibrom-guajacol-benzoat $C_{14}H_{10}O_3Br_2$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln. F: 114° (Bureš, Souček, *C.* **1929** I, 1099). Leicht löslich in Methanol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Eisessig, unlöslich in Wasser.

3-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther-1-benzoat, 6-Nitro-guajacol-benzoat $C_{14}H_{11}O_5N$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. Diese Konstitution kommt der H 131 als 3(?)-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-benzoat beschriebenen Verbindung zu (Oxford, *Soc.* **1926**, 2007 Anm. 1). — *B.* Durch Eintragen von fein gepulvertem Silbernitrat in eine Lösung von Guajacolbenzoat und Acetylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff unter Feuchtigkeitsausschluß und guter Kühlung (O.). — F: 88—89°. Schwer löslich in kaltem Methanol.

3.4 - Dinitro - brenzcatechin - 2 - methyläther - 1 - benzoat, 5.6 - Dinitro - guajacol - benzoat $C_{14}H_{10}O_7N_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 132—133° (OXFORD, *Soc.* **1926**, 2009). Ziemlich leicht löslich in kaltem Methanol.

3.4.5 - Trinitro - brenzcatechin - 1 - methyläther - 2 - benzoat, 3.4.5-Trinitro-guajacol-benzoat $C_{14}H_9O_9N_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 146° (KOHN, LÖFF, *M.* **45**, 613), 140—143° (OXFORD, *Soc.* **1926**, 2011).

3.4.6 - Trinitro - brenzcatechin - 2 - methyläther - 1 - benzoat, 3.5.6-Trinitro-guajacol-benzoat $C_{14}H_9O_9N_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146—147° (OXFORD, *Soc.* **1926**, 2010). Löslich in kaltem Alkohol.

4-Chlor-2-benzoyloxy-1-methylmercapto-benzol, 4-Chlor-1-thio - brenzcatechin -1- methyläther-2-benzoat $C_{14}H_{11}O_2ClS = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot S\cdot CH_3$. Blättchen (aus Petroläther). F: 72° (BRAND, GROEBE, *J. pr.* [2] **108**, 12).

Resorcin-monobenzoat $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 131; E I 72). *B.* Durch Erhitzen von N-Phenyl-benzimino-[3-oxy-phenyl]-äther (Syst. Nr. 1611) mit Salzsäure auf dem Wasserbad (CHAPMAN, *Soc.* **121**, 1680). — Liefert beim Kochen mit wenig Kaliumcarbonat in trockenem Chloroform Resorcindibenzoat und Resorcin (E. FISCHER, *B.* **53**, 1639). Gibt mit Jodmonochlorid in kaltem Eisessig 4-Jod-resorcin-1-benzoat (NICOLET, SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 1798).

Resorcin-isoamyläther-benzoat $C_{18}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_5H_{11}$. F: 27° (v. BRAUN, HAENSEL, ZOBEL, *A.* **462**, 288).

Äthylenglykol - bis - [3 - benzoyloxy - phenyläther] $C_{28}H_{22}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116° (KOHN, WILHELM, *M.* **43**, 549). Leicht löslich in siedendem Alkohol.

Trimethylenglykol - bis - [3 - benzoyloxy - phenyläther] $C_{29}H_{24}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98° (KOHN, WILHELM, *M.* **43**, 551).

Resorcindibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_4$ (H 131; E I 72). *B.* Durch Umsetzung von Resorcin mit Benzoylchlorid in kalter Sodalösung oder Natronlauge oder in Gegenwart von frisch gefälltem Calciumcarbonat in der Wärme (BUCHERER, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **121**, 115). Durch Behandeln von Resorcin mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid in verd. Natronlauge, anfangs unter Erwärmen auf 42° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 1005). — Liefert beim Erwärmen mit Resorcin und Kaliumcarbonat in Äther + Chloroform in Gegenwart von Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad Resorcinmonobenzoat (E. FISCHER, *B.* **53**, 1639).

4-Jod-resorcin-1-benzoat $C_{13}H_9O_3I = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3I\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Jodmonochlorid auf Resorcinmonobenzoat in kaltem Eisessig (NICOLET, SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 1798). — Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich bei 153—155°. — Bei 1-stdg. Kochen mit Zinn(II)-chlorid und verd. Salzsäure in Eisessig werden ca. 20% des Jods abgespalten.

4.6-Dijod-resorcin-dibenzoat $C_{20}H_{12}O_4I_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2\cdot C_6H_2I_2$. Zersetzt sich bei 195° bis 200° (NICOLET, SAMPEY, *Am. Soc.* **49**, 1798). — Bei 1-stdg. Kochen mit Zinn(II)-chlorid und verd. Salzsäure in Eisessig werden 2,5—2,7% des Jods abgespalten.

Hydrochinon-monobenzoat $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (H 132; E I 73). Darstellung durch Umsetzung von Hydrochinon mit 1 Mol Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung: KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* **4**, 943; in Sodalösung (vgl. H 132): HAHN, STENNER, *H.* **181**, 93. — F: 163—164° (Zers.) (K., S., M.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser (K., S., M.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in Äther (BIGIAVI, DE BENEDETTI, *G.* **54**, 363 Anm. 6), mit konz. Salpetersäure in Eisessig in der Kälte oder mit überschüssigem Isoamylnitrit bei Zimmertemperatur (K., S., M.) 2-Nitrohydrochinon-4-benzoat.

Hydrochinon - methyläther - benzoat $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 87° (IRVINE, SMITH, *Soc.* **1927**, 75). — Beim Kochen mit 1,2 Mol Brom in wasserfreier Ameisensäure oder bei Gegenwart von Eisen in Eisessig entsteht 2-Brom-hydrochinon-1-methyläther-4-benzoat.

Hydrochinon-allyläther-benzoat $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Schütteln von Hydrochinonmonobenzoat mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in trockenem Aceton (HAHN, STENNER, *H.* **181**, 93). — Blättchen (aus Petroläther). F: 71—72°. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Methanol und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf ca. 280° 2-Allyl-hydrochinon-dibenzoat und ein Gemisch von nicht näher beschriebenem 2-Allylhydrochinon und 2-Allyl-hydrochinon-monobenzoat. Wird beim Kochen mit 2n-Natronlauge nicht verändert, beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge verseift.

Hydrochinon-p-tolyläther-benzoat, 4'-Benzoyloxy-4-methyl-diphenyläther $C_{20}H_{16}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 75,5—76,5° (HARINGTON, *Biochem. J.* 20, 306).

Äthylenglykol-phenyläther-[4-benzoyloxy-phenyläther] $C_{21}H_{18}O_4$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 126° (KOHN, BENCZER, *A.* **433**, 309).

Äthylenglykol-bis-[4-benzoyloxy-phenyläther] $C_{28}H_{22}O_6$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 186° (KOHN, WILHELM, *M.* **43**, 551), 190° (WALTER, *B.* **58**, 2306). Über ein krystallin-flüssig schmelzendes Gemisch mit Äthylenglykol-bis-[4-anisoyloxy-phenyläther] vgl. WA.

Trimethylenglykol-phenyläther-[4-benzoyloxy-phenyläther] $C_{22}H_{20}O_4$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. Tafeln (aus Alkohol). F: 88—89° (KOHN, BENCZER, *A.* 433, 312).

Trimethylenglykol-bis-[4-benzoyloxy-phenyläther] $C_{29}H_{24}O_6$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139° (KOHN, WILHELM, *M.* **43**, 552).

Hydrochinondibenzoat $C_{20}H_{14}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_4$ (H 132). Nadeln (aus Toluol). F: 204° (korr.) (BOGERT, HOWELLS, *Am. Soc.* **52** [1930], 846). — Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Salpetersäure 2.6-Dinitro-hydrochinon-bis-[3(?)-nitro-benzoat] (KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* 4, 946).

2-Brom-hydrochinon-4-methyläther-1-benzoat $C_{14}H_{11}O_3Br$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 85° (IRVINE, SMITH, *Soc.* **1927**, 74).

2-Brom-hydrochinon-1-methyläther-4-benzoat $C_{14}H_{11}O_3Br$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Hydrochinon-methyläther-benzoat mit 1,2 Mol Brom in wasserfreier Ameisensäure oder in Gegenwart von Eisen in Eisessig (IRVINE, SMITH, *Soc.* **1927**, 75). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105,5°.

2.5-Dibrom-hydrochinon-dibenzoat $C_{20}H_{12}O_4Br_2$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2Br_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 216° (KOHN, GUTTMANN, *M.* 45, 578).

3-Chlor-2.6-dibrom-hydrochinon-dibenzoat $C_{20}H_{11}O_4ClBr_2$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6HClBr_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 165° (korr.) (KOHN, ZANDMANN, *M.* 47, 365).

2-Nitro-hydrochinon-4-benzoat $C_{13}H_9O_5N$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$ (E I 73). *B.* Aus Hydrochinon-monobenzoat beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in Äther (BIGIAVI, DE BENEDETTI, *G.* 54, 363 Anm. 6), mit konz. Salpetersäure in Eisessig in der Kälte oder mit überschüssigem Isoamylnitrit bei gewöhnlicher Temperatur (KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* 4, 943). — Unlöslich in kaltem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen in Alkalien sind dunkelorangefarben und werden beim Erwärmen infolge Hydrolyse violett (K., S., M.). Gibt bei der Einw. von Salpetersäure je nach den Bedingungen 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-benzoat oder 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-[3(?)-nitro-benzoat] (K., S., M.).

Nitrohydrochinon-dibenzoat $C_{20}H_{13}O_6N$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3(NO_2)$ (H 133; E I 73). *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-hydrochinon-4-benzoat mit überschüssigem Benzoylchorid und Soda (KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* 4, 944). — Liefert mit konz. Salpetersäure bei niedriger Temperatur Nitrohydrochinon-bis-[3(?)-nitro-benzoat].

2.6-Dinitro-hydrochinon-4-benzoat $C_{13}H_8O_7N_2$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$ (E I 73). *B.* Durch Behandlung von 2-Nitro-hydrochinon-4-benzoat mit etwas mehr als 1 Mol konz. Salpetersäure in Eisessig (KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* 4, 944). — Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien mit orangeroter Farbe, die infolge Verseifung bald in Violett umschlägt. — Liefert bei weiterer Nitrierung mit konz. Salpetersäure 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-[3(?)-nitro-benzoat].

4.4'-Dibenzoyloxy-diphenylsulfon $C_{26}H_{18}O_6S$ = $(C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4)_2SO_2$. Tafeln (aus Toluol). F: 246° (ZEHENTER, FAUSER, *J. pr.* [2] **117**, 239), 243° (H. MEYER, *A.* **433**, 348).

x-Dibenzoyloxy-diphenylsulfon $C_{26}H_{18}O_6S$ = $(C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4)_2SO_2$. *B.* Aus x-Dioxydiphenylsulfon (E II **6**, 858) und Benzoylchlorid in Natronlauge oder Pyridin (ZEHENTER, FAUSER, *J. pr.* [2] **117**, 239). — Tafeln (aus Toluol). F: 205°.

5-Nitroso-2.4-dibenzoyloxy-toluol, 5-Nitroso-kresorcin-dibenzoat $C_{21}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 5-Nitroso-2.4-dioxy-toluol (E II 8, 293) in 5%iger Natronlauge (HENRICH, *B.* 55, 3916). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 146° bis 153°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Ligroin. — Wird durch alkoh. Kalilauge verseift.

CH_3; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$; ON; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$

4.4′-Dibenzoyloxy-3.3′-dimethyl-diphenylsulfon $C_{28}H_{22}O_6S = [C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)]_2SO_2$. *B.* Aus 4.4′-Dioxy-3.3′-dimethyl-diphenylsulfon (E II 6, 863) und Benzoylchlorid in Natronlauge oder bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (REVERDIN, ROETHLISBERGER, *Helv.* **8**, 488). — Krystalle (aus Eisessig). F: 183—184°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in warmem Benzol und Alkohol, sehr schwer in Ligroin und Äther. — Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,51) bei verschiedenen Temperaturen und nachfolgenden Verseifung 4.4′-Dioxy-3.3′-dimethyl-diphenylsulfon und 3-Nitro-benzoesäure (R., R., *Helv.* **8**, 492).

x-Dinitro-4.4′-dibenzoyloxy-3.3′-dimethyl-diphenylsulfon $C_{28}H_{20}O_{10}N_2S = [C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)]_2SO_2$. *B.* Durch Behandeln von x-Dinitro-4.4′-dioxy-3.3′-dimethyl-diphenylsulfon vom Schmelzpunkt 243° (E II 6, 863) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (REVERDIN, ROETHLISBERGER, *Helv.* **8**, 489). — Krystalle (aus Alkohol oder wäßr. Aceton). F: 179—180°.

4-Methoxy-3-benzoyloxy-toluol, Isokreosolbenzoat $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 80—81° (GRAESSER-THOMAS, GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1973).

3-Methoxy-4-benzoyloxy-toluol, Kreosolbenzoat $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$ (H 133). F: 70—71° (HOLMBERG, PYK, *Svensk kem. Tidskr.* **38**, 219; *C.* **1926** II, 2052). — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Essigsäure ein Dibromderivat vom Schmelzpunkt 81—82°.

x-Dibrom-3-methoxy-4-benzoyloxy-toluol, x-Dibrom-kreosol-benzoat $C_{15}H_{12}O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus x-Dibrom-kreosol (E II 6, 868) und Benzoylchlorid in Pyridin (HOLMBERG, PYK, *Svensk. kem. Tidskr.* **38**, 220; *C.* **1926** II, 2052). — Prismen (aus Alkohol). F: 136—137°.

2.5.6-Tribrom-3-methoxy-4-benzoyloxy-toluol, Tribromkreosol-benzoat $C_{15}H_{11}O_3Br_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6Br_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Tribromkreosol und Benzoylchlorid in Pyridin (HOLMBERG, PYK, *Svensk. kem. Tidskr.* **38**, 219; *C.* **1926** II, 2052). — Tafeln (aus Alkohol). F: 94—95°.

2.6-Dinitro-3-methoxy-4-benzoyloxy-toluol, 2.6-Dinitro-kreosol-benzoat $C_{15}H_{12}O_7N_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112° (unkorr.) (OBERLIN, *Ar.* **1925**, 659). — Wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure gespalten.

6.4′-Dibenzoyloxy-3-methyl-diphenylsulfon $C_{27}H_{20}O_6S = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Benzol oder Toluol). F: 165° (ZEHENTER, GOSCH, *J. pr.* [2] **123**, 279).

2-Benzoyloxy-benzylalkohol, Saligenin-monobenzoat $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 73). *B.* Ein wahrscheinlich nicht einheitliches Präparat erhielten HART, HIRSCHFELDER (*Am. Soc.* **43**, 1691) aus dem Kaliumsalz des Saligenins und Benzoylchlorid in Alkohol — Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck unter Abspaltung von Benzoesäure. Physiologisches Verhalten: JENSEN, HIRSCHFELDER, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **24**, 426; *C.* **1925** I, 2239; vgl. J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 223; H. STAUB, ebenda, S. 331.

[2-Benzoyloxy-benzyl]-benzoat, Saligenin-dibenzoat $C_{21}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Saligenin und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Calciumcarbonat in Pyridin unter Wasserkühlung (HART, HIRSCHFELDER, *Am. Soc.* **43**, 1691). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 51°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Glycerin und Wasser. — Physiologisches Verhalten: JENSEN, HIRSCHFELDER, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **24**, 426; *C.* **1925** I, 2239; vgl. J. BOEDLER in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 224; H. STAUB, ebenda, S. 331.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-äthyl-benzol, 5-Äthyl-guajacol-benzoat $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(C_2H_5)\cdot O\cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 59° (ROCHUSSEN, *J. pr.* [2] **105**, 122).

4-Chlor-3.5-dibenzoyloxy-o-xylol $C_{22}H_{17}O_4Cl$, Formel I. Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (HINKEL, *Soc.* **125**, 1851).

4.6-Dibrom-2.5-dibenzoyloxy-m-xylol $C_{22}H_{16}O_4Br_2$, Formel II. Nadeln (aus Alkohol + wenig Benzol). F: 253° (KOHN, FELDMANN, *M.* **49**, 172).

I. (Ring: CH_3; CH_3; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$; Cl; $C_6H_5\cdot CO\cdot O$)   II. (Ring: CH_3; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$; CH_3; Br; $C_6H_5\cdot CO\cdot O$; Br)   III. (Ring: CH_3; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$; CH_3; $C_6H_5\cdot CO\cdot O$)

2.6-Dibenzoyloxy-p-xylol, 2.5-Dimethyl-resorcin-dibenzoat, β-Orcin-dibenzoat $C_{22}H_{18}O_4$, Formel III. Schwach rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 113° (PFAU, *Helv.* **9**, 664).

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-[α.β-dibrom-propyl]-benzol, Benzoat des Isoeugenoldibromids $C_{17}H_{16}O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Isoeugenolbenzoat und Brom in Chloroform (RASTELLI, *G.* 52 II, 129). — Schuppen (aus Alkohol). F: 113°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Petroläther, leichter in anderen organischen Lösungsmitteln.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-[α.β-dijod-propyl]-benzol, Benzoat des Isoeugenoldijodids $C_{17}H_{16}O_3I_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CHI\cdot CHI\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von Isoeugenolbenzoat mit Jod und Quecksilber(II)-chlorid in Äther (RASTELLI, *G.* 52 II, 130). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85—86°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Ziemlich unbeständig.

1-Oxy-3-benzoyloxy-1-phenyl-propan, [γ-Oxy-γ-phenyl-propyl]-benzoat, α-Phenyl-trimethylenglykol-α'-benzoat $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [β-Chlor-äthyl]-phenyl-carbinol mit Natriumbenzoat und Kaliumjodid auf 180° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] 27, 557). — Kp_{12}: 230°.

1.3-Dibenzoyloxy-1-phenyl-propan, α-Phenyl-trimethylenglykol-dibenzoat $C_{23}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Phenyl-trimethylenglykol und Benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (RUPE, H. MÜLLER, *Helv.* 4, 844). — Nadeln (aus Ligroin). F: 51°. — Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum auf 150—160° in Cinnamylbenzoat und Benzoesäure.

3-Oxy-2-benzoyloxy-1-phenyl-propan, [β'-Oxy-β-phenyl-isopropyl]-benzoat, α-Benzyläthylenglykol-α-benzoat $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Chlormethyl-benzyl-carbinol mit Natriumbenzoat und Kaliumjodid auf 180° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] 27, 556). — Kp_{15}: 220—225°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Dimethylamin Dimethylaminomethyl-benzylcarbinol-benzoat und eine bei 220° (20 mm) siedende Base.

x-Dibenzoyloxy-1-isopropyl-benzol, x-Dibenzoyloxy-cumol $C_{23}H_{20}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2\cdot C_6H_3\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Benzoylierung von x-Dioxy-1-isopropyl-benzol (E II 6, 896) (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 726). — Schuppen (aus Alkohol). F: 114—115°.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-butyl-benzol, 5-Butyl-guajacol-benzoat, Dihydrohomoeugenol-benzoat $C_{18}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-1-butyl-benzol (E II 6, 898) und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* 14, 122; *C.* 1925 II, 1745). Durch Hydrierung von 3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-β-butenyl-benzol bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle in Methanol (MANNICH, MERZ, *Ar.* 1927, 105). — Krystalle (aus Alkohol), F: 92,5—93° (N., H.); Nadeln, F: 84—85° (M., M.).

2-Methoxy-1-[γ-benzoyloxy-butyl]-benzol, Benzoat des 1-[2-Methoxy-phenyl]-butanols-(3) $C_{18}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Kp_9: 212°; $Kp_{0,3}$: 163° (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] 4, 416). D^{18}: 1,0995. n_D^{18}: 1,5500.

4-Methoxy-1-[γ-benzoyloxy-butyl]-benzol, Benzoat des 1-[4-Methoxy-phenyl]-butanols-(3) $C_{18}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. $Kp_{0,3}$: 172° (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] 4, 429). — D^{28}: 1,080. n_D^{28}: 1,5427.

2.5-Dibenzoyloxy-p-cymol, Thymohydrochinon-dibenzoat $C_{24}H_{22}O_4$, Formel IV. Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142° (SHERK, *Am. J. Pharm.* 93, 124; *C.* 1921 III, 218). Unlöslich in 5%iger Natronlauge.

IV. (Ring mit CH_3; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$; $C_6H_5\cdot CO\cdot O$; $CH(CH_3)_2$)

V. (Ring mit CH_3; $C_6H_5\cdot CO\cdot O$; CH_3; CH_3; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$; CH_3)

3.6-Dibenzoyloxy-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, Durohydrochinon-dibenzoat $C_{24}H_{22}O_4$, Formel V. Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 259—260° (SMITH, CRAWFORD, *Am. Soc.* 50, 882).

α.α-Diäthyl-α'-phenyl-äthylenglykol-α'-benzoat $C_{19}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus Diäthyl-[α-benzamino-benzyl]-carbinol durch Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure oder von siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Behandeln des entstandenen Diäthyl-[α-amino-benzyl]-carbinol-benzoats mit Natriumnitrit in saurer Lösung (BETTZIECHE, *H.* 146, 237, 239). — Krystalle (aus Alkohol). F: 129°. — Ist gegen Oxydationsmittel, z. B. Chromsäure in Eisessig, außerordentlich beständig.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-styrol, 5-Vinyl-guajacol-benzoat $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH_2$. Krystalle. F: 67,5° (FROMM, *A.* 456, 172). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2-Benzoyloxy-β-phenylsulfon-styrol, Phenyl-[2-benzoyloxy-styryl]-sulfon $C_{21}H_{16}O_4S$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 135° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] **103**, 171).

2-Benzoyloxy-β-[4-chlor-phenylsulfon]-styrol, [4-Chlor-phenyl]-[2-benzoyloxy-styryl]-sulfon $C_{21}H_{15}O_4ClS$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot SO_2\cdot C_6H_4Cl$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 96° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] **103**, 173).

2-Benzoyloxy-β-p-tolylsulfon-styrol, p-Tolyl-[2-benzoyloxy-styryl]-sulfon $C_{22}H_{18}O_4S$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 98° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] **103**, 172).

β.β'-Dibenzoyloxy-β.β'-diphenyl-divinyldisulfid, Bis-[β-benzoyloxy-styryl]-disulfid $C_{30}H_{22}O_4S_2$ = $[C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot S-]_2$. *B.* Aus Bis-[β-oxy-styryl]-disulfid (E II 8, 98) und Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung oder in Gegenwart von wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Äther (GROTH, *Ark. Kemi* **9**, Nr. 1, S. 61; *C.* **1924** I, 1038). — Krystalle (aus Benzol oder Benzol + Benzin). F: 168°; die Schmelze ist grünblau. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester, sehr schwer in Alkohol, Äther und Petroläther.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-propenyl-benzol, Isoeugenolbenzoat $C_{17}H_{16}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_3$ (H 135). *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf eine Lösung von Benzoesäure und Isoeugenol in Pyridin (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* **129**, 190; *C.* **1924** II, 2152). — F: 106° (B., N.), 104° (MCKIE, *Soc.* **119**, 778). Sublimiert im Vakuum (MCKIE). Thermische Analyse des Systems mit Eugenolbenzoat (Eutektikum bei 56,5° und 25,5% Isoeugenolbenzoat): MCKIE. — Jodaddition in Tetrachlorkohlenstoff im Licht: WATERMAN, PRIESTER, *R.* **48**, 1276.

4-Äthoxy-3-benzoyloxy-1-propenyl-benzol, 4-Propenyl-brenzcatechin-1-äthyläther-2-benzoat $C_{18}H_{18}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. F: 59° (KAFUKU, *Acta phytoch.* **2**, 114; *C.* **1926** I, 69, 909).

2.3-Dibenzoyloxy-1-allyl-benzol, 3-Allyl-brenzcatechin-dibenzoat $C_{23}H_{18}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Prismen (aus Petroläther). F: 60—61° (PERKIN, TRIKOJUS, *Soc.* **1927**, 1665).

2.5-Dibenzoyloxy-1-allyl-benzol, 2-Allyl-hydrochinon-dibenzoat $C_{23}H_{18}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Hydrochinon-allyläther-benzoat (S. 113) im Vakuum auf ca. 280° (HAHN, STENNER, *H.* **181**, 95). — Krystalle (aus Methanol). F: 107—108°. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Alkohol, Methanol und Ligroin. — Gibt beim Ozonisieren in Eisessig bei ca. 80° 2.5-Dibenzoyloxy-phenylessigsäure. Beständig gegen siedende wäßrige Alkalilauge; wird durch warme alkoholische Kalilauge verseift.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-allyl-benzol, Eugenolbenzoat $C_{17}H_{16}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (H 135; E I 74). F: 69,5° (ELZE, *C.* **1928** II, 2198; MCKIE, *Soc.* **119**, 778). Sublimiert im Vakuum (MCKIE). Thermische Analyse des Systems mit Isoeugenolbenzoat (Eutektikum bei 56,5° und 74,5% Eugenolbenzoat): MCKIE. — Jodaddition in Tetrachlorkohlenstoff im Licht: WATERMAN, PRIESTER, *R.* **48**, 1276.

4-Äthoxy-3-benzoyloxy-1-allyl-benzol, 4-Allyl-brenzcatechin-1-äthyläther-2-benzoat, Safroeugenol-benzoat $C_{18}H_{18}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Kp_6: 200° (KAFUKU, *Acta phytoch.* **2** [1925], 114). D^{20}: 1,0944. n_D^{20}: 1,5595.

cis-1.2-Dibenzoyloxy-hydrinden, cis-Indandiol-(1.2)-dibenzoat $C_{23}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. Nadeln (aus Alkohol). F: 109,5—110,5° (VERKADE, Mitarb., *A.* **477** [1930], 290). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2643,8 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* **2** [1929], 381).

$C_6H_4<^{CH_2-CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}_{CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}$

trans-1.2-Dibenzoyloxy-hydrinden, trans-Indandiol-(1.2)-dibenzoat $C_{23}H_{18}O_4$, s. obenstehende Formel. Krystalle (aus Alkohol). F: 77,5—78,5° (VERKADE, Mitarb., *A.* **477** [1930], 291). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2645,8 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* **2** [1929], 381).

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-β-butenyl-benzol, Homoeugenol-benzoat $C_{18}H_{18}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 75—76° (MANNICH, MERZ, *Ar.* **1927**, 105).

trans-1.2-Dibenzoyloxy-tetralin $C_{24}H_{20}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_{10}$. F: 137,2—137,8° (VERKADE, Mitarb., *A.* **477** [1930], 291). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2796,2 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* **2** [1929], 381).

cis-2.3-Dibenzoyloxy-tetralin $C_{24}H_{20}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_{10}$ (H 135 als Dibenzoat des trans-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) bezeichnet). F: 128,8—129,8° (VERKADE, Mitarb., *A.* **477** [1930], 291, 292). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2796,1 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* **2** [1929], 381).

trans-2.3-Dibenzoyloxy-tetralin $C_{24}H_{20}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_{10}$ (H 135 als Dibenzoat des cis-2.3-Dioxy-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) bezeichnet). F: 91,6—92° (VERKADE, Mitarb., *A.* 477 [1930], 292). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2798,3 kcal/Mol (VERKADE, Mitarb.; vgl. V., COOPS, HARTMANN, *R.* 44, 212; KHARASCH, *Bur. Stand. J. Res.* 2 [1929], 381).

Betulin-dibenzoat, Lupendiol-dibenzoat $C_{44}H_{58}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{30}H_{48}$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Beim Kochen von Betulin (E II 6, 937) mit überschüssigem Benzoylchlorid in Pyridin + Benzol (DISCHENDORFER, *M.* 44, 135). — Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). Monoklin prismatisch (MACHATSCHKI, *M.* 44, 135; *Z. Kr.* 59, 214). F: 181° (D.). Leicht löslich in Essigester, Benzol, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und Pyridin, schwerer in Aceton, schwer in kaltem Eisessig und Alkohol (D.). $[\alpha]_D^{14,5}$: +43,3° (Chloroform; p = 1,5) (D., GRILLMAYER, *M.* 47, 249).

Heterobetulin-dibenzoat $C_{44}H_{58}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{30}H_{48}$ s. E II 6, 943.

Brein-dibenzoat $C_{44}H_{58}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{30}H_{48}$. *B.* Durch Erhitzen von Brein (E II 6, 944) mit Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid auf 150° (ROLLET, *M.* 53/54, 235). — Nadeln mit 1 $C_2H_5\cdot OH$ (aus Alkohol). F: 209—210° (unkorr.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach orangerot und fluoresciert gelb.

2-Benzoyloxy-1′-mercapto-[1.2′-dinaphthyläther], O-Monobenzoat des Iso-β-naphtholsulfids $C_{27}H_{18}O_3S = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot SH$. *B.* Durch Reduktion von in Benzol gelöstem Dibenzoat des Di-[iso-β-naphtholsulfids] (s. u.) mit Zinkstaub und Salzsäure (D: 1,19) (LESSER, GAD, *B.* 56, 969). — Gelbliche Prismen (aus Benzin). F: 111° bis 112° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Geht bei der Oxydation mit Jod und Natriumdicarbonat-Lösung in Äther wieder in die Ausgangsverbindung über. Gibt beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Äther + Natronlauge 2-Benzoyloxy-1′-benzoylmercapto-[1.2′-dinaphthyläther] (S. 288).

2.2′-Bis-[2-benzoyloxy-naphthyl-(1)-oxy]-[1.1′-dinaphthyldisulfid], Dibenzoat des Di-[iso-β-naphtholsulfids] $C_{54}H_{34}O_6S_2 = [C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot S—]_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Phenol bestimmt. — *B.* Durch Schütteln von Di-[iso-β-naphtholsulfid] (2.2′-Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)-oxy]-[1.1′-dinaphthyldisulfid], E II 6, 947) mit Benzoylchlorid und 20%iger Natronlauge in Äther (LESSER, GAD, *B.* 56, 968). — Gelbe Tafeln mit 1 C_6H_6 (aus Benzol + Benzin). F: 202—203° (korr.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Eisessig und Essigester, fast unlöslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure (D: 1,19) das O-Monobenzoat des Iso-β-naphtholsulfids (s. o.).

2-Oxy-2′-benzoyloxy-[1.1′-dinaphthylsulfid], Monobenzoat des „beständigen β-Naphtholsulfids" $C_{27}H_{18}O_3S = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus „beständigem β-Naphtholsulfid" (E II 6, 946) und 1 Mol Benzoylchlorid in Pyridin (LESSER, GAD, *B.* 56, 970). — Tafeln (aus Eisessig). F: 190° (korr.).

2.2′-Dibenzoyloxy-[1.1′-dinaphthylsulfid], Bis-[2-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-sulfid, Dibenzoat des „beständigen β-Naphtholsulfids" $C_{34}H_{22}O_4S = (C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{10}H_6)_2S$ (H 135). *B.* Durch weitere Benzoylierung des Monobenzoats (s. o.) (LESSER, GAD, *B.* 56, 971). — F: 211°.

6.6′-Dibrom-2.2′-dibenzoyloxy-[1.1′-dinaphthylsulfid] $C_{34}H_{20}O_4Br_2S$, Formel I. *B.* Aus 6.6′-Dibrom-2.2′-dioxy-[1.1′-dinaphthylsulfid] (E II 6, 947) durch Schütteln des Natriumsalzes mit 3 Mol Benzoylchlorid (LESSER, GAD, *B.* 56, 971). — Nadeln (aus Xylol). F: 270° (korr.).

1.4-Dibenzoyloxy-naphthalin $C_{24}H_{16}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_6$. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Dioxy-naphthalin mit Benzoesäureanhydrid (PANIZZON-FAVRE, *G.* 54, 833). — Krystalle (aus Eisessig). F: 169°.

2-Nitroso-1.8-dibenzoyloxy-naphthalin $C_{24}H_{15}O_5N$, Formel II. *B.* Aus 2-Nitroso-1.8-dioxy-naphthalin bzw. 8-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (E II 8, 344) und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge, neben überwiegenden Mengen 8-Benzoyloxy-naphthochinon-(1.2)-oximbenzoat-(2) (S. 208) (HELLER, KRETZSCHMANN, *B.* 54, 1105). — Blättchen (aus Eisessig). F: 203° (unter Schwarzfärbung). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. — Wird von heißer Natronlauge nur langsam gespalten.

$[Br\cdot C_{10}H_5\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5]_2S$ — I.

$C_6H_5\cdot CO\cdot O$, $O\cdot CO\cdot C_6H_5$, $\cdot NO$ — II.

$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot$, Br, Br, $\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ — III.

2.6-Dibenzoyloxy-naphthalin $C_{24}H_{16}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_6$. F: 217° (I. G. Farbenind., D.R.P. 453280; *Frdl.* 16, 1405). — Gibt beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Tetrachlor-

äthan 2.6-Dioxy-1.5-dibenzoyl-naphthalin. Beim Verschmelzen mit Natriumchlorid und Aluminiumchlorid bei 140—150° unter Einleiten von Sauerstoff entstehen 1.6-Dioxy-3.4;8.9-dibenzo-pyrenchinon-(5.10) und 4.Bz2-Dioxy-benzanthron.

2-Oxy-7-benzoyloxy-naphthalin $C_{17}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthalin und ca. 1 Mol Benzoylchlorid in verd. Natronlauge bei 50—60° (LESSER, KRANEPUHL, GAD, *B.* 58, 2123). — Nadeln (aus Xylol). F: 199° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Xylol, leicht in Methanol. Unlöslich in wäßriger und wäßrig-alkoholischer Kalilauge.

2-Acetoxy-7-benzoyloxy-naphthalin $C_{19}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Oxy-7-benzoyloxy-naphthalin mit Acetanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure (LESSER, KRANEPUHL, GAD, *B.* 58, 2123). Aus 2-Oxy-7-acetoxy-naphthalin und Benzoylchlorid in Pyridin (L., K., G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137° (korr.).

1.8-Dibrom-2.7-dibenzoyloxy-naphthalin $C_{24}H_{14}O_4Br_2$, Formel III. Nadeln (aus Eisessig). F: 209° (SCHOLL, *M.* 42, 408).

Allobetulenol-dibenzoat $C_{44}H_{56}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{30}H_{46}$ s. E II 6, 943.

4.4'-Dibenzoyloxy-diphenyl $C_{26}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 136). Blättchen; existiert in zwei krystallinen Modifikationen. F: 257° (korr.); die Schmelze ist monotrop krystallin-flüssig (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 105, 235).

Dibenzoat des inakt. nicht spaltbaren Hydrobenzoins, Mesohydrobenzoin-dibenzoat, „Hydrobenzoin-dibenzoat" $C_{28}H_{22}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5)—]_2$ (H 136). *B.* Bei der Einw. von Zinkstaub oder fein verteiltem Kupfer auf Benzoesäure-[α-brom-benzylester] (S. 127) in absol. Äther (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 658). — F: 246—247° (F., A.), 247° (MEERWEIN, SCHMIDT, *A.* 444, 235).

Dibenzoat des inakt. spaltbaren Hydrobenzoins, dl-Hydrobenzoin-dibenzoat, Isohydrobenzoin-dibenzoat $C_{28}H_{22}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5)—]_2$ (H 137). F: 132—133°; der Unterschied gegenüber der Angabe des Hauptwerks ist vermutlich auf Dimorphie zurückzuführen (MEERWEIN, SCHMIDT, *A.* 444, 235).

4.4'-Dibrom-hydrobenzoin-dibenzoat $C_{28}H_{20}O_4Br_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_4Br)—]_2$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Zinkstaub auf Benzoesäure-[4.α-dibrom-benzylester] (S. 128) in absol. Äther (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 659). — Krystalle (aus Benzol). F: 225°.

[β-Phenyl-β-(2-methoxy-phenyl)-äthyl]-benzoat, 2-Benzoyloxy-1-phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-äthan $C_{22}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Phenyl-β-[2-methoxy-phenyl]-äthylalkohol (E II 6, 972) und Benzoylchlorid in warmem Pyridin (STOERMER, FRICK, *B.* 57, 28). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 98°.

6.6'-Dibenzoyloxy-3.3'-dimethyl-diphenyl, p-Dikresol-dibenzoat $C_{28}H_{22}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)—]_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (FICHTER, RIS, *Helv.* 7, 806). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

α.β-Diphenyl-propylenglykol-α-benzoat, Monobenzoat des dl-β-Methylhydrobenzoins $C_{22}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$ (E I 75). *B.* Aus α.β-Diphenyl-propylenglykol (Ausgangsmaterial Benzoin) und Benzoylchlorid in Pyridin (v. AUWERS, MAUSS, *Bio. Z.* 192, 222). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 141—142°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

α.α-Diphenyl-propylenglykol-β-benzoat $C_{22}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus α.α-Diphenyl-propylenglykol und Benzoylchlorid in Pyridin (v. AUWERS, MAUSS, *Bio. Z.* 192, 221). — Krystallpulver (aus Alkohol oder Eisessig). F: 184,5—185,5°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther.

Dibenzoat des 2.5-Bis-[4-oxy-phenyl]-hexans oder des 2-Methyl-2.4-bis-[4-oxy-phenyl]-pentans (vgl. E II 6, 983) $C_{32}H_{30}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 117° (v. BRAUN, *A.* 472, 42).

4.4'-Dibenzoyloxy-3.3'-dimethyl-5.5'-diäthyl-diphenyl $C_{32}H_{30}O_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)(C_2H_5)—]_2$. Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 171—172° (v. AUWERS, WITTIG, *B.* 57, 1273).

α.α'-Dibenzoyloxy-stilben, Stilbendiol-dibenzoat, „Isobenzil" $C_{28}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form, „trans-Isobenzil". Zur Konfiguration vgl. MADELUNG, OBERWEGNER, *A.* 526 [1936], 238. — *B.* In geringer Menge neben „cis-Isobenzil" bei der Einw. von 2 Mol Benzoylchlorid auf Stilbendiolkalium in Benzol (STAUDINGER, BINKERT, *Helv.* 5, 709). — Nadeln (aus Benzol), Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 185—187° (ST., B.), 189° (M., O.).

b) Niedrigerschmelzende Form, „cis-Isobenzil" (H 138; E I 75). Zur Konfiguration vgl. MADELUNG, OBERWEGNER, *A.* 526 [1936], 238. — *B.* Aus Stilbendiolkalium und

Benzoylchlorid in Äther, neben wenig Benzoinbenzoat (SCHEUING, HENSLE, *A.* **440**, 81) oder in Benzol, neben wenig „trans-Isobenzil" (STAUDINGER, BINKERT, *Helv.* **5**, 709). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Bis-magnesiumhalogenid-salze des Stilbendiols in Äther + Benzol (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **49**, 2590). — F: 160° (M., O.).

4.4'-Dichlor-stilbendiol-dibenzoat $C_{28}H_{18}O_4Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_4Cl){:}C(C_6H_4Cl)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 4.4'-Dichlor-benzil mit Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol und Behandeln der entstandenen Lösung von 4.4'-Dichlor-stilbendiol-bis-magnesiumjodid (vgl. E II 7, 683) mit Benzoylchlorid (GOMBERG, VAN NATTA, *Am. Soc.* **51**, 2242). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 200—202°.

4.4'-Dimethyl-stilbendiol-dibenzoat $C_{30}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3){:}C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Tolil beim Schütteln mit Magnesium und Magnesiumjodid in Äther + Benzol und Behandeln der entstandenen Lösung von 4.4'-Dimethyl-stilbendiol-bis-magnesiumjodid (vgl. E II, 7, 703) mit Benzoylchlorid (GOMBERG, VAN NATTA, *Am. Soc.* **51**, 2240). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135°.

1.9-Dibenzoyloxy-anthracen, Dibenzoat des 1-Oxy-anthranols-(9) $C_{28}H_{18}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_8$. *B.* Aus 1-Oxy-anthranol-(9) (E II 8, 213) und Benzoylchlorid in Pyridin (K. H. MEYER, SANDER, *A.* **420**, 119). — Gelbliche Nadeln. F: 191°.

9-Methoxy-10-benzoyloxy-anthracen, Anthrahydrochinon-methyläther-benzoat $C_{22}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CH_3$ (E I 75). F: 226—227° (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 41).

9.10-Dibenzoyloxy-anthracen, Anthrahydrochinon-dibenzoat $C_{28}H_{18}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_8$ (E I 75). F: 301° (BRASS, HEIDE, *B.* **57**, 109 Anm. 16).

2-Brom-9.10-dibenzoyloxy-phenanthren, 2-Brom-phenanthrenhydrochinon-dibenzoat $C_{28}H_{17}O_4Br$, Formel I. *B.* Durch Reduktion von 2-Brom-phenanthrenchinon mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung und Behandlung der erhaltenen Lösung mit Benzoylchlorid im Wasserstoffstrom (BRASS, FERBER, *B.* **55**, 544). — Krystalle (aus Isoamylalkohol). F: 202°.

3-Nitro-4-benzoyloxy-triphenylcarbinol $C_{26}H_{19}O_5N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 3-Nitro-4-oxy-triphenylcarbinols und Benzoylchlorid unterhalb 45° (DEMONT, Dissert. [Freiburg (Schweiz) 1919], S. 15). — Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 137° bis 139°. Leicht löslich in kaltem Aceton und in siedendem Benzol, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

4.4'-Dibenzoyloxy-3.3'-dimethyl-triphenylmethan $C_{35}H_{28}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)]_2CH\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Äther). F: 145° (ORNDORFF, MCNULTY, *Am. Soc.* **49**, 996).

4''-Nitro-4.4'-dibenzoyloxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan, 4.4'-[4-Nitrobenzyliden]-dithymol-dibenzoat $C_{41}H_{39}O_6N = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)]_2CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Hellgelbes amorphes Pulver (aus 90%igem Alkohol). F: 60° (KING, LOWY, *Am. Soc.* **46**, 762).

3.3'(?)-Dibrom-4''-nitro-4.4'-dibenzoyloxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan $C_{41}H_{37}O_6NBr_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6HBr(CH_3)(C_3H_7)]_2CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Brom in Eisessig (KING, LOWY, *Am. Soc.* **46**, 762). — Hellgelbes amorphes Pulver (aus 90%igem Alkohol). F: 82°. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

Xanthophyll-dibenzoat $C_{54}H_{64}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{40}H_{54}$ s. H **30**, 96.

1.12-Dibenzoyloxy-perylen $C_{34}H_{20}O_4$, Formel II. *B.* Durch Schütteln einer stark alkalischen Lösung von 1.12-Dioxy-perylen (E II **6**, 1029) mit Benzoylchlorid (ZINKE, HANSELMAYER, *M.* **45**, 233; vgl. Z., DENGG, *M.* **48**, 128). — Gelbbraune Blättchen (aus Eisessig). F: 227° (unkorr.) (Z., H.). Ziemlich schwer löslich in Aceton, Essigester und Benzol, löslich in Chloroform, Nitrobenzol und siedendem Eisessig (Z., H.). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid oder mit Aluminiumchlorid und Braunstein auf 160—200° grünlichblaue bis grüne Küpenfarbstoffe (BENSA, D.R.P. 461504, 464208; *Frdl.* **16**, 1382, 1383).

I. $C_6H_5\cdot CO\cdot O$ $O\cdot CO\cdot C_6H_5$ ·Br

II. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot$ $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot$

III. $C_6H_5\cdot CO\cdot O$ $O\cdot CO\cdot C_6H_5$

3.9-Dibenzoyloxy-perylen, 3.9-Perylenhydrochinon-dibenzoat $C_{34}H_{20}O_4$, Formel III. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Perylen bestimmt (ZINKE, SPRINGER, SCHMID, *B.* **58**, 2391). —

B. Analog der vorangehenden Verbindung (Z., Sp., Sch., *B.* 58, 2390; Z., Hirsch, *M.* 52, 18). — Goldgelbe Nadeln oder Spieße (aus Nitrobenzol). F: 312—314° (unkorr.) (Z., H.). Löslich in siedendem Nitrobenzol mit rotbrauner Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe und dunkelroter Fluorescenz. — Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung wird Perylenchinon-(3.9) zurückerhalten.

α.α'-Dibenzoyloxy-4.4'-diphenyl-stilben, 4.4'-Diphenyl-stilbendiol-dibenzoat $C_{40}H_{28}O_4$ = $[C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_4\cdot C_6H_5)=]_2$. *B.* Ein Gemisch von zwei stereoisomeren Formen entsteht bei der Reduktion von 4.4'-Diphenyl-benzil mit Magnesium und Magnesiumjodid in Äther + Benzol und Behandlung der entstandenen Lösung von 4.4'-Diphenyl-stilbendiol-bis-magnesiumjodid (vgl. E II 7, 786) mit Benzoylchlorid (Gomberg, van Natta, *Am. Soc.* 51, 2244). — Beim Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 210° und Umkrystallisieren aus Benzol erhält man die höherschmelzende Form (Nadeln, F: 200—203°); die unbeständigere niedrigerschmelzende Form wurde nicht rein erhalten.

[2-Nitro-benzyliden]-di-β-naphthol-dibenzoat $C_{41}H_{27}O_6N = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Stäbchen (aus verd. Alkohol + Aceton), Blättchen (aus wäßr. Aceton + Pyridin). F: 213—214° (Dischendorfer, *M.* 48, 547). Sehr leicht löslich in kaltem Benzol und in heißem Alkohol und Eisessig. Löst sich langsam in konz. Schwefelsäure mit orangeroter, in heißer Salpetersäure mit gelber Farbe.

[3-Nitro-benzyliden]-di-β-naphthol-dibenzoat $C_{41}H_{27}O_6N = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Krystalle (aus wäßr. Aceton), Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 193—194° (Dischendorfer, *M.* 49, 138). Leicht löslich in siedendem Benzol, Aceton und Chloroform. Löslich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

2.2'-Dibenzoyloxy-dianthranyl-(9.9') $C_{42}H_{26}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{14}H_8-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2.2'-Dioxy-dianthranyl-(9.9') mit Benzoesäureanhydrid auf 180° (Perkin, Whattam, *Soc.* 121, 291). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 162—163°. Die Lösungen in Benzol und Alkohol fluorescieren blau.

10.10'-Dibenzoyloxy-dianthranyl-(9.9'), Dianthranoldibenzoat $C_{42}H_{26}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{14}H_8-]_2$. *B.* Aus Dihydrodianthron (E II 7, 795) und Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur (Barnett, Matthews, *Soc.* 123, 388). — Schwefelgelbes Pulver (aus wäßr. Pyridin oder Benzol + Petroläther). Schmilzt nicht unterhalb 350°. — Färbt sich am Licht dunkel.

ε-Tetraphenyltruxilldiol-dibenzoat $C_{56}H_{44}O_4$ =

$$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot HC{<}{\scriptstyle CH(C_6H_5) \atop \scriptstyle CH(C_6H_5)}{>}CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$$

Blättchen (aus Alkohol). F: 169° (Stoermer, Neumaerker, Schmidt, *B.* 58, 2711).

Glycerin-α-benzoat, α-Monobenzoin, α-Benzoyl-glycerin $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (H 140). Zur Konstitution vgl. Bergmann, *H.* 137, 34. — *B.* Aus Mononatriumglycerin und Benzoylchlorid in trockenem Benzol (Fairbourne, Toms, *Soc.* 119, 1040). Beim Behandeln von β-Oxy-γ-benzoyloxy-propylamin-hydrochlorid mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure bei 0° (Be., *H.* 137, 37). Bei der Einw. von 0,5 n-Salzsäure auf α.β-Isopropyliden-glycerin-α'-benzoat (Syst. Nr. 2691) bei 55—60° (E. Fischer, Be., Bärwind, *B.* 53, 1593). Bei gelindem Kochen von α.α'-Benzyliden-glycerin-β-benzoat (Syst. Nr. 2695) mit 50%igem Alkohol und sehr wenig konz. Salzsäure (Hibbert, Carter, *Am. Soc.* 51, 1605, 1609; vgl. Be., Ca., *H.* 191 [1930], 214). — F: 36° (Be.; F., Be., Bä.). Sehr leicht löslich in Wasser unter Abkühlung, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in kaltem Petroläther (F., Be., Bä.). — Zersetzt sich bei der Destillation im Hochvakuum unter Bildung von Glycerin und nicht näher beschriebenem Glycerindibenzoat (F., Be., Bä.). Beim Behandeln mit Brom und Sodalösung bei 30—40° entstehen β-Benzoyl-glycerinaldehyd, Benzoyl-dioxyaceton, β-Benzoyl-glycerinsäure, Benzoesäure und Benzoylglykolsäure (?) (Aoyama, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 11; *C.* **1927** II, 249). Bei der Oxydation mit Mangan(III)-sulfat erhält man Benzoylglykolaldehyd (Aoyama). Liefert mit Paraldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff und wasserfreiem Natriumsulfat α.β-Äthyliden-glycerin-α'-benzoat (Syst. Nr. 2691) (van Roon, *R.* 48, 178); reagiert analog mit Aceton unter Bildung von α.β-Isopropyliden-glycerin-α'-benzoat (Syst. Nr. 2691) (E. Fischer, Bergmann, Bärwind, *B.* 53, 1594). Bei der Umsetzung mit 4-Nitro-benzoylchlorid erhält man in Chinolin + Chloroform Glycerin-α-benzoat-α'.β-bis-[4-nitrobenzoat] (F., *B.* 53, 1629); in Pyridin bildet sich neben geringeren Mengen der letztgenannten Verbindung Glycerin-α-benzoat-β-[4-nitro-benzoat] als Hauptprodukt (Hibbert, Carter, *Am. Soc.* 51, 1605, 1609).

Glycerin-β-benzoat, β-Monobenzoin $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Glycerin-α.α'-bis-triphenylmethyläther-β-benzoat durch Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig bei 0° (Helferich, Sieber, *H.* 170, 36). Durch Hydrierung von α.α'-Benzyliden-glycerin-β-benzoat (Syst. Nr. 2695) in Gegenwart von Palladiummohr in absol. Alkohol (Bergmann,

CARTER, *H.* **191** [1930], 215). — Tafeln (aus Benzol oder Wasser). F: 72,5° (B., C.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, warmem Äther, heißem Benzol und heißem Wasser, sehr schwer in Ligroin und Petroläther (B., C.).

Glycerin-α.α'-dimethyläther-β-benzoat, 1.3-Dimethoxy-2-benzoyloxy-propan $C_{12}H_{16}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Glycerin-α.α'-dimethyläther (E II **1**, 590) und Benzoylchlorid in Natronlauge unterhalb 5° (GILCHRIST, PURVES, *Soc.* **127**, 2743). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{12}: 162°. n_D: 1,5075.

Glycerin-α.α'-bis-triphenylmethyläther-β-benzoat, $O^α.O^{α'}$-Ditrityl-$O^β$-benzoyl-glycerin $C_{48}H_{40}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH[CH_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3]_2$. *B.* Aus Glycerin-α.α'-bis-triphenylmethyläther und Benzoylchlorid in kaltem Pyridin (HELFERICH, SIEBER, *H.* **170**, 35). — Krystalle mit $1^1/_2\,C_6H_6$ (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt lufttrocken bei ca. 108°, benzolfrei bei 130—132° (korr.) (H., S.). Löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Alkohol, Petroläther und Wasser (H., S.). — Gibt beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Benzol + Eisessig nicht einheitliches Glycerin-β-benzoat (H., S.). Liefert mit Paraldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff α.α'-Äthyliden-glycerin-β-benzoat (Syst. Nr. 2691) (VAN ROON, *R.* 48, 180).

Glycerin-α.β-dibenzoat, α.β-Dibenzoin, $O^α.O^β$-Dibenzoyl-glycerin $C_{17}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ (vgl. E I 76). *B.* Beim Behandeln von Glycerin-α-triphenylmethyläther-dibenzoat mit Bromwasserstoff in Eisessig bei 0° (HELFERICH, SIEBER, *H.* **170**, 34). Durch Zugabe von Natriumnitrit zu einer Lösung von β.γ-Dibenzoyloxy-propylamin-hydrochlorid in verd. Essigsäure bei 0° (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* **54**, 955; BE., *H.* **137**, 40). — Krystalle (aus Äther + Petroläther oder Benzol + Petroläther). F: 57—58° (BE., *H.* **137**, 40), 59,5—60° (H., S.).

Glycerin-α-triphenylmethyläther-dibenzoat, $O^α$-Trityl-$O^{α'}.O^β$-dibenzoyl-glycerin $C_{36}H_{30}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Glycerin-α-triphenylmethyläther und 2 Mol Benzoylchlorid in kaltem Pyridin (HELFERICH, SIEBER, *H.* **170**, 33). — Tafeln (aus Essigester + Alkohol). F: 90—92°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Essigester, schwer in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Glycerintribenzoat, Tribenzoin $C_{24}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ (H 140; E I 76). *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Dinatriumsalz des Glycerins (vgl. H 1, 511) in Äther (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* **127**, 2763). — Schmilzt nach Krystallisation aus Alkohol bei 76°, nach Krystallisation aus Petroläther oder nach langsamem Erstarren der Schmelze bei 71—72° (F., F.). Struktur von auf Wasser ausgebreiteten dünnen Schichten aus Tribenzoin: LABROUSTE, *Ann. Physique* [9] **14** [1920], 206, 233; aus Gemischen von Tribenzoin mit Trilaurin, Trimyristin und Tripalmitin: COLLET, *C. r.* **174**, 544. — Tribenzoin gibt bei mehrtägigem Aufbewahren mit Glycerin und wenig Natriumäthylat in trockenem Pyridin bei Zimmertemperatur Glycerinmonobenzoat und Glycerindibenzoat (E. FISCHER, *B.* **53**, 1641).

Butantriol-(1.2.3)-tribenzoat, α-Methyl-glycerin-tribenzoat $C_{25}H_{22}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 79—80° (DELABY, *C. r.* **176**, 591; *A. ch.* [9] **20**, 54).

Dibenzoat des „Nitroisobutylglycerins" $C_{18}H_{17}O_7N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Neben überwiegenden Mengen des Tribenzoats bei der Benzoylierung von „Nitroisobutylglycerin" (E II **1**, 596) mit Benzoylchlorid in Chinolin (KLEINFELLER, *B.* **62**, 1588). — Gelbliche Krystalle (aus Toluol). F: 122—124°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3.3'-Bis-oxymethyl-1.1'-dioxa-dicyclobutyl-(3.3') $\left[O{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}C(CH_2 \cdot OH)—\right]_2$ (Syst. Nr. 2714).

Tribenzoat des „Nitroisobutylglycerins" $C_{25}H_{21}O_8N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_3C \cdot NO_2$ (E I 77). Liefert bei der Einw. von Natriumamalgam 2.5-Bis-benzoyloxymethyl-hexadien-(1.5) (S. 112), [β-Methyl-allyl]-benzoat und Diphenyl (KLEINFELLER, *B.* **62**, 1597).

Pentantriol-(1.2.3)-tribenzoat, α-Äthyl-glycerin-tribenzoat $C_{26}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 99—100° (Maquennescher Block) (DELABY, *C. r.* **176**, 591; *A. ch.* [9] **20**, 56).

Tribenzoat des Cyclohexantriols-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 108° $C_{27}H_{24}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_9$ (E I 77). Schmilzt nach KÖTZ, RICHTER (*J. pr.* [2] **111**, 390) bei 165°.

Monobenzoat des β-Dioxydihydroeudesmols (α-Dioxydihydroatractylols) $C_{22}H_{32}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{15}H_{25}(OH)_2$. *B.* Aus α-Dioxydihydroatractylol (E II **6**, 1059) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (TAKAGI, *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 473, S. 8; *C.* **1921** III, 1083). — Blättchen (aus Petroläther und Aceton). F: 142°.

Pyrogallol-monobenzoat $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ (H 141). — Aluminiumsalz $AlH(C_{13}H_8O_4)_2 + 2H_2O$. Unlösliches Pulver. Hat keinen Schmelzpunkt (ZETSCHE, LOOSLI, *A.* **445**, 296).

4-Chlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat $C_{15}H_{13}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(O \cdot CH_3)_2$. Schuppen (aus Alkohol). F: 89—90° (LEVINE, *Am. Soc.* 48, 2720).

4.5-Dichlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat $C_{15}H_{12}O_4Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_2(O \cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 122—123° (KOHN, GUREWITSCH, *M.* 49, 185).

4.5.6-Trichlor-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat $C_{15}H_{11}O_4Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_3(O \cdot CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol), Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 102° (KOHN, GUREWITSCH, *M.* 49, 184), 103—104° (HUNTER, LEVINE, *Am. Soc.* 48, 1611).

5.6-Dichlor-4-brom-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat $C_{15}H_{11}O_4Cl_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_2Br(O \cdot CH_3)_2$. Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 114—115° (LEVINE, *Am. Soc.* 48, 799).

4.5-Dibrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat $C_{15}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_2(O \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123° (KOHN, GRÜN, *M.* 46, 89).

6-Chlor-4.5-dibrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat $C_{15}H_{11}O_4ClBr_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6ClBr_2(O \cdot CH_3)_2$. Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 119—120° (LEVINE, *Am. Soc.* 48, 2720; KOHN, GUREWITSCH, *M.* 49, 185).

4.5.6-Tribrom-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat $C_{15}H_{11}O_4Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Br_3(O \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol), Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 129—130° (HUNTER, LEVINE, *Am. Soc.* 48, 1611), 130—131° (KOHN, GRÜN, *M.* 46, 88). Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, unlöslich in Wasser (H., L.).

Phloroglucin-monobenzoat $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ (E I 77). Beim Sättigen einer Lösung von Phloroglucin-monobenzoat und Anisoylacetaldehyd in Äther mit Chlorwasserstoff und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Chlorwasserstoff in Eisessig entsteht wenig 7-Oxy-4′-methoxy-5-benzoyloxy-flavyliumchlorid (Syst. Nr. 2441) (ROBERTSON, ROBINSON, STRUTHERS, *Soc.* 1928, 1458).

Phloroglucin-tribenzoat $C_{27}H_{18}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_3$ (H 142; E I 77). *B.* Durch Behandeln von Phloroglucin mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid in verd. Natronlauge unter anfänglichem Erwärmen auf 42° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 1005). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130—140° 2.4.6-Tribenzoyl-phloroglucin (ROSENMUND, LOHFERT, *B.* 61, 2607).

2.3.5-Tribenzoyloxy-p-xylol $C_{29}H_{22}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_6H(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3.5-Trioxy-p-xylol mit Benzoesäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (ASAHINA, ISHIBASHI, *B.* 62, 1208). — Prismen (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Dibromid des Coniferylalkohol-monobenzoats $C_{17}H_{16}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Coniferylalkohol-monobenzoat (S. 124) und Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (ZINKE, DZRIMAL, *M.* 41, 431). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 119—120°. Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Unlöslich in kalter Natronlauge. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen über Violett in Blau umschlägt. — Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Benzoesäure.

Dibromid des Coniferylalkohol-dibenzoats $C_{24}H_{20}O_5Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ZINKE, DZRIMAL, *M.* 41, 433). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 153—154°. Löslich in Aceton und Essigester und in heißem Eisessig und Benzol, schwer löslich oder unlöslich in Alkohol und Äther. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, die beim Erwärmen über Grün in Blau übergeht.

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-butanol-(3), Monobenzoat des β-Vanillyl-isopropylalkohols $C_{18}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Krystallisiert sehr langsam. F: 84° (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] 4, 444). $Kp_{0,25}$: 198°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2.4-Dibenzoyloxy-β-phenylsulfon-styrol, Phenyl-[2.4-dibenzoyloxy-styryl]-sulfon $C_{28}H_{20}O_6S = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 77° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] 103, 181). Unlöslich in Wasser.

2.4-Dibenzoyloxy-β-[4-chlor-phenylsulfon]-styrol, [4-Chlor-phenyl]-[2.4-dibenzoyloxy-styryl]-sulfon $C_{28}H_{19}O_6ClS = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 164° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] 103, 186).

2.4-Dibenzoyloxy-β-p-tolylsulfon-styrol, p-Tolyl-[2.4-dibenzoyloxy-styryl]-sulfon $C_{29}H_{22}O_6S = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 132° (TRÖGER, BOLTE, *J. pr.* [2] 103, 184).

[4-Oxy-3-methoxy-cinnamyl]-benzoat, Coniferylalkohol-monobenzoat, Lubanolmonobenzoat $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. ZINKE, DZRIMAL, *M.* 41, 426; Z., *M.* 42, 449; REINITZER, *Ar.* 259, 67; 1925, 350; FREUDENBERG, Mitarb., *Cellulosech.* 12 [1931], 273. — *V.* In der Siambenzce (R., *Ar.* 252 [1914], 341; 1925, 353; 1926, 133); zur Isolierung befreit man die Siambenzoekörner durch Behandlung mit kaltem Äther von der rotgelben Kruste, löst die zurückbleibenden hellfarbigen Anteile in Äther und fällt fraktioniert mit Petroläther (R., *Ar.* 252, 346; Z., DZR., *M.* 41, 428). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). Krystallographische Untersuchung: BECKE, *Ar.* 259, 60. F: 72° (unkorr.) (Z., DZR.), 72,8° (R., *Ar.* 259, 60). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther, Ameisensäure, kaltem Äther und kalter Milchsäure, unlöslich in Wasser (Z., DZR., *M.* 41, 430; R., *Ar.* 259, 62). Löslich in Natronlauge, schwer löslich in heißem Ammoniak, unlöslich in Sodalösung (Z., DZR., *M.* 41, 430). — Spaltet beim Erhitzen auf 120—140° Benzoesäure ab; der Rückstand riecht nach Nelkenöl und gibt bei weiterem Erhitzen ein guajacolähnlich riechendes Destillat (ZINKE, DZRIMAL, *M.* 41, 431; REINITZER, *Ar.* 259, 64). Geht bei längerem Aufbewahren an der Luft unter Auftreten von Vanillingeruch (Z., DZR., *M.* 41, 425) in eine gelbrote amorphe Masse über, die bei 61° schmilzt und in Äther und kaltem Alkohol schwer löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist; ein rotbraunes Harz entsteht auch bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung (R., *Ar.* 259, 62). Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in alkal. Lösung entstehen Vanillin und Vanillinsäure (?) (Z., DZR., *M.* 41, 435; Z., *M.* 42, 449). Reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen (R., *Ar.* 259, 64). Bei der Kalischmelze entsteht Protocatechusäure (Z., *M.* 42, 451). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dicker Schicht blutrot, in dünner Schicht violett (Z., DZR., *M.* 41, 430; R., *Ar.* 259, 63). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung (Z., DZR., *M.* 41, 430; R., *Ar.* 259, 62). Über weitere Farbreaktionen vgl. R., *Ar.* 259, 63.

[3-Methoxy-4-benzoyloxy-cinnamyl]-benzoat, Coniferylalkohol-dibenzoat, Lubanoldibenzoat $C_{24}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Coniferylalkohol-monobenzoat und Benzoylchlorid in Natronlauge (ZINKE, DZRIMAL, *M.* 41, 432). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 70°; F: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton und in heißem Eisessig, Essigester und Benzol, unlöslich in Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dicker Schicht blutrot, in dünner Schicht violett.

3-Methoxy-5-äthoxy-4-benzoyloxy-1-allyl-benzol oder 3-Methoxy-4-äthoxy-5-benzoyloxy-1-allyl-benzol, Myristicinol-benzoat $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. F: 57—58° (KAFUKU, ITIKAWA, KATŌ, *J. pharm. Soc. Japan* 1926, Nr. 533, S. 58; *C.* 1926 II, 2791).

3′.5′-Dibrom-2.4.2′-tribenzoyloxy-diphenylmethan $C_{34}H_{22}O_6Br_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: ca. 132° (KOHN, JAWETZ, *M.* 44, 203).

3′.5′-Dibrom-2.5.2′-tribenzoyloxy-diphenylmethan $C_{34}H_{22}O_6Br_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: ca. 145° (KOHN, JAWETZ, *M.* 44, 204).

3.5-Dibrom-2.3′.4′-tribenzoyloxy-diphenylmethan $C_{34}H_{22}O_6Br_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 75° (KOHN, JAWETZ, *M.* 44, 202). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

3′.5′-Dibrom-2.4.4′-tribenzoyloxy-diphenylmethan $C_{34}H_{22}O_6Br_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nicht ganz rein erhalten. Bräunlicher Niederschlag (aus Aceton + Alkohol). F: 175—177° (KOHN, WIESEN, *M.* 45, 258). Sehr leicht löslich in Aceton.

3′.5′-Dibrom-2.5.4′-tribenzoyloxy-diphenylmethan $C_{34}H_{22}O_6Br_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Aceton + Alkohol). F: 150° (KOHN, WIESEN, *M.* 45, 258). Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol.

3′.5′-Dibrom-3.4.4′-tribenzoyloxy-diphenylmethan $C_{34}H_{22}O_6Br_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Aceton + Alkohol). F: 65—68° (KOHN, WIESEN, *M.* 45, 259). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol.

Tribenzoat des 1.3-Bis-[4-oxy-benzyl]-cyclohexanols-(2) $C_{41}H_{36}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_9(CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 168° (korr.) (VORLÄNDER, *B.* 58, 134).

4.4′.4″-Tribenzoyloxy-triphenylchlormethan, Tribenzoylaurinchlorid $C_{40}H_{27}O_6Cl = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_3CCl$. *B.* Beim Sättigen einer mit Calciumchlorid versetzten Lösung von 4.4′.4″-Tribenzoyloxy-triphenylcarbinol in warmem Benzol mit Chlorwasserstoff (GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* 47, 206). — Krystalle mit $1C_6H_6$ (aus Benzol + Äther). Schmilzt benzolfrei bei 172—174° (unter Rotfärbung). — Gibt beim Schütteln mit fein verteiltem Silber in Brombenzol bei Gegenwart von Sauerstoff „Tribenzoylaurinperoxyd“ (S. 125).

4.4′-Dibenzoyloxy-triphenylcarbinol, Benzaurindibenzoat $C_{33}H_{24}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Beim Schütteln von Benzaurin (E II 8, 245) mit Benzoylchlorid und

10%iger Natronlauge (R. MEYER, GERLOFF, *B.* **56**, 103). — Nadeln (aus Aceton). F: 183—184°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und Nitrobenzol, unlöslich in Benzin.

4.4'-Dibenzoyloxy-3.3'-dimethyl-triphenyl-carbinol, o-Kresolbenzein-dibenzoat $C_{35}H_{28}O_5 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)]_2C(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Durch Behandeln von o-Kresolbenzein (E II 8, 249) mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (R. MEYER, FUNKE, *B.* **57**, 1362; ORNDORFF, MCNULTY, *Am. Soc.* **49**, 996). — Nadeln (aus Äther, Alkohol oder Benzol). F: 134° (M., F.), 144° (O., McN.). In der Wärme löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Äther und Benzol, unlöslich in Benzin (M., F.).

4.4'.2''-Tribenzoyloxy-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-triphenylmethan, Tribenzoat des 4.4'-Salicyliden-dithymols $C_{48}H_{44}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 126—127° (LLORENS, *An. Soc. españ.* **18**, 144; *C.* **1921** III, 785). Löslich in Alkohol, Äther und Benzin.

1.2.3.4-Tetrabenzoyloxy-benzol, Apionol-tetrabenzoat $C_{34}H_{22}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_4C_6H_2$ (H 144). *B.* Aus „Dioxy-dihydrochinon" (E II 8, 431) und Benzoylchlorid in Pyridin (TERRY, MILAS, *Am. Soc.* **48**, 2650). — F: 191—192°.

1.4-Diphenoxy-2.5-dibenzoyloxy-benzol, 2.5-Diphenoxy-hydrochinon-dibenzoat $C_{32}H_{22}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(O\cdot C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 178° (KOHN, SUSSMANN, *M.* **48**, 209 Anm.).

2.5-Dimethoxy-4-äthoxy-3-benzoyloxy-1-propenyl-benzol, Isoapiolol-benzoat $C_{20}H_{22}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_2(O\cdot C_2H_5)\cdot CH{:}CH\cdot CH_3$. F: 98—99° (KAFUKU, ITIKAWA, KATŌ, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 533, S. 57; *C.* **1926** II, 2791).

2.5-Dimethoxy-4-äthoxy-3-benzoyloxy-1-allyl-benzol, Apiolol-benzoat $C_{20}H_{22}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_2(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. F: 86—87° (KAFUKU, ITIKAWA, KATŌ, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 533, S. 57; *C.* **1926** II, 2791).

3.3'-Dimethoxy-4.4'-dibenzoyloxy-diphenyl(?), Biguajacol-dibenzoat $C_{28}H_{22}O_6 = [C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Durch Behandlung von Biguajacol (E II 6, 1128) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (FICHTER, DIETRICH, *Helv.* **7**, 140). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

4-Methoxy-3.3'.5'-tribenzoyloxy-stilben, Rhapontigenin-tribenzoat $C_{36}H_{26}O_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von Rhapontigenin (E II 6, 1132) mit Benzoylchlorid und 20%iger Natronlauge (HOLMSTRÖM, *Schweiz. Apoth.-Ztg.* **59**, 184; *C.* **1921** III, 43). — Nadeln (aus Aceton). F: 147°. Leicht löslich in Aceton, Pyridin, Chloroform, Toluol, Benzol, Äther, Xylol und Essigester, schwer in verd. Alkohol, Methanol, Eisessig und Petroläther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine schwach gelbe, mit rauchender Salpetersäure eine schwarzbraune Färbung, mit Chlorkalklösung in Aceton einen flockigen Niederschlag.

2.6-Dimethoxy-3.5-dibenzoyloxy-phenanthren, Sinomenol-dibenzoat, Dibenzoylsinomenol $C_{30}H_{22}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_6(O\cdot CH_3)_2$. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt (GOTO, *Pr. Acad. Tokyo* **2** [1926], 414). — *B.* Durch Benzoylierung von Sinomenol (E II 6, 1134) (G., *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 8; *C.* **1926** II, 2308). Beim Erhitzen von Sinomenin (Syst. Nr. 3241) mit Benzoesäureanhydrid auf 150—160° (KONDO, OCHIAI, *A.* **470**, 241; vgl. O., *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 503, S. 4; *C.* **1927** I, 2321; G., *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 8; *C.* **1926** II, 2308). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 206° (O.; K., O.), 207° (G., *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 414). Unlöslich in kalter Natronlauge, löslich in heißer Natronlauge mit rotbrauner Farbe (K., O.). Gibt mit konz. Schwefelsäure nach GOTO (*Pr. Acad. Tokyo* **2**, 414) eine gelbe, beim Verdünnen mit Wasser farblos werdende Lösung, nach KONDO, OCHIAI eine purpurrote Färbung.

4.4'.4''-Tribenzoyloxy-triphenylcarbinol, Tribenzoylaurin $C_{40}H_{28}O_7 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Aurin mit Benzoylchlorid und Dimethylanilin auf 60° und aufeinanderfolgende Behandlung des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure und Natronlauge (GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* **47**, 206). — Krystallisiert aus Methyläthylketon und Methylpropylketon mit 0,5 Mol, aus Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Aceton und Eisessig mit 1 Mol, aus Benzol mit 1,5 Mol des betreffenden Lösungsmittels. F: 190—191°.

Bis-[4.4'.4''-tribenzoyloxy-triphenylmethyl]-peroxyd, Tribenzoylaurinperoxyd $C_{80}H_{54}O_{14} = [(C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_3C\cdot O-]_2$. *B.* Beim Schütteln von Tribenzoylaurinchlorid (S. 124) mit fein verteiltem Silber in Brombenzol bei Gegenwart von Sauerstoff (GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* **47**, 206). — Krystalle mit 4 $CHCl_3$ (aus Chloroform). Gibt das Krystallchloroform sehr schwer ab. Die bei 100° getrocknete Substanz schmilzt bei 218° zu einer roten Flüssigkeit.

Tribenzoat des „Phenolcumareins" (E II 6, 1141) $C_{42}H_{30}O_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ (?). Hellgraue Krystalle (aus Benzol + Chloroform). F: 154° (KRISHNA, *Soc.* **119**, 1423).

3.4.9.10-Tetrabenzoyloxy-perylen $C_{48}H_{28}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Schütteln der aus Perylendichinon-(3.10;4.9) (E II 7, 867) und alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung bereiteten Küpe mit Benzoylchlorid (ZINKE, HIRSCH, BROZEK, *M.* **51**, 216). — Goldgelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 380°. Schwer löslich in Nitrobenzol mit braunroter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkel orangeroter Farbe und intensiver roter Fluorescenz. — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wieder in Perylendichinon-(3.10;4.9) über.

x-Dichlor-3.4.9.10-tetrabenzoyloxy-perylen $C_{48}H_{26}O_8Cl_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_4C_{20}H_6Cl_2$. *B.* Durch Chlorieren von Perylen-dichinon-(3.10;4.9) bei Gegenwart oder Abwesenheit von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol, Verküpen mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung auf dem Wasserbad und nachfolgendes Schütteln mit Benzoylchlorid (ZINKE, HIRSCH, BROZEK, *M.* **51**, 219). — Goldgelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in siedendem Nitrobenzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe und kirschroter Fluorescenz.

2.5.7.12(?) - Tetrachlor - 3.4.9.10 - tetrabenzoyloxy - perylen $C_{48}H_{24}O_8Cl_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_4C_{20}H_4Cl_4$. *B.* Beim Erwärmen von 1.2.5.6.7.8.11.12-Oktachlor-1.2.5.6.7.8.11.12-oktahydro-perylendichinon-(3.10; 4.9) (E II 7, 862) mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung und Schütteln der Küpe mit Benzoylchlorid (ZINKE, FUNKE, IPAVIC, *M.* 48, 750). — Krystalle mit $1\,C_6H_6$ (aus Benzol). Das Krystallbenzol wird bei 150° im Vakuum abgegeben. F: 322,5° (unkorr.; Zers.). Löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Xylol, Eisessig und Nitrobenzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, schwer löslich in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit weinroter, in der Hitze mit violettroter Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2.5.7.12(?)-Tetrachlor-perylendichinon-(3.10;4.9) (E II 7, 867).

5.7.14-Triacetoxy-12-benzoyloxy-pentacen (?), 1.4.5-Triacetoxy-8-benzoyloxy-2.3;6.7-dibenzo-anthracen (?) $C_{35}H_{24}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.3-Phthalyl-anthrahydrochinon-dibenzoat (S. 143) mit Zinkstaub, Acetanhydrid und Natriumacetat (SEKA, SEKORA, *M.* 47, 522). — Krystalle (aus Acetanhydrid). Zersetzt sich bei 283—285° ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in heißem Nitrobenzol, Acetanhydrid und Methanol, löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in siedendem Äther, Benzol und Xylol, unlöslich in Alkohol und Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgrün und gibt beim Verdünnen mit Wasser einen grauen, flockigen Niederschlag.

[d-Mannit]-1.6-dibenzoat, 1.6-Dibenzoyl-d-mannit $C_{20}H_{22}O_8 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 145; E I 78). Zur Konstitution vgl. BRIGL, GRÜNER, *B.* **65** [1932], 642. — Zur Bildung nach EINHORN, HOLLANDT (*A.* **301**, 102) vgl. OHLE, Mitarb., *B.* **62**, 2984, 2985; BR., GR. — F: 183° (O., Mitarb.). Unlöslich in Wasser, Chloroform, Äther, Benzin und Petroläther, leicht löslich in heißem Aceton und heißem Alkohol, sehr leicht in Pyridin (O., Mitarb.). $[\alpha]_D^{20}$: +16,2° (Pyridin; c = 3,2), +22,4° (Aceton; c = 0,4) (O., Mitarb.). — Bei der Oxydation mit Permanganat in siedendem Aceton entsteht Benzoylglykolsäure (BR., GR.). Gibt mit Aceton in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder wasserfreiem Kupfersulfat 2.3-Isopropyliden-1.6-dibenzoyl-d-mannit (Syst. Nr. 2735) (O., Mitarb.).

[d-Mannit]-2.3.4.5-tetraacetat-1.6-dibenzoat $C_{28}H_{30}O_{12} = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [d-Mannit]-1.6-dibenzoat (s. o.) und Acetanhydrid in Pyridin bei 38° oder in Gegenwart von Natriumacetat (OHLE, Mitarb., *B.* **62**, 2986). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. $[\alpha]_D^{20}$: +41,4° (Chloroform, c = 4,6).

[d-Mannit]-1.6.x-tribenzoat, 1.6.x-Tribenzoyl-d-mannit $C_{27}H_{26}O_9 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_8(OH)_3$. *B.* Neben überwiegenden Mengen [d-Mannit]-1.6-dibenzoat bei der Behandlung von d-Mannit mit Benzoylchlorid in Pyridin bei 10° (OHLE, Mitarb., *B.* **62**, 2986). — Nadeln (aus Aceton oder Alkohol). F: 162°. In organischen Lösungsmitteln leichter löslich als das Dibenzoat. $[\alpha]_D^{20}$: —18,0° (Aceton; c = 1,7), —44,0° (Pyridin; c = 2).

[d-Mannit]-hexabenzoat, Hexabenzoyl-d-mannit $C_{48}H_{38}O_{12} = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 145; E I 78). Nadeln (aus Alkohol + Methanol). F: 147—148° (PATTERSON, TODD, *Soc.* **1929**, 2888), 150° (KIESEL, *H.* **126**, 260). $[\alpha]_{546,1}^{22}$: +59,4° (Chloroform; c = 1,2), +80,3° (Äthylenbromid; c = 1); Rotationsdispersion (λ = 671,6—435,9 mμ) in Chloroform und Äthylenbromid bei 22°: P., T.

3.7.3'.7'-Tetramethoxy-4.6.4'.6'-tetrabenzoyloxy-diphenanthryl-(1.1'), Disinomenol-(1.1')-tetrabenzoat, Tetrabenzoyl-disinomenol-(1.1') $C_{60}H_{42}O_{12}$, s. Formel auf S. 127. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt (GOTO, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 414; *C.* **1927** I, 1304). — *B.* Aus

Disinomenol-(1.1′) (E II 6, 1170) durch Schütteln einer Lösung in Äthylbenzoat mit Benzoylchlorid und Natronlauge oder durch Erhitzen mit 5 Tln. Benzoesäureanhydrid auf 180—200° (G., SUDZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* 4, 111; *C.* 1929 II, 751). — Nadeln. F: 280° (G., S.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (G., S.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichbraun und scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen violetten Niederschlag aus (G.).

$[CH_3 \cdot O \cdot ; C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot ; C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot ; CH_3 \cdot O]_2$

[KOBEL]

Benzoesäure-Derivate von Oxo-Verbindungen und Oxy-oxo-Verbindungen.

α.α′-Dibenzoyloxy-dimethyläther, Dioxymethylendibenzoat $C_{16}H_{14}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2)_2O$. *B.* Neben α-Chlor-α′-benzoyloxy-dimethyläther (s. u.) und anderen Produkten bei längerem Erwärmen von Paraformaldehyd (E II 1, 635) mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (STAUDINGER, LÜTHY, *Helv.* 8, 57). — Nadeln (aus Petroläther). F: 46°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erwärmen mit Zinkchlorid vollständig in Methylendibenzoat über.

α-Chlor-α′-benzoyloxy-dimethyläther, Dioxymethylenchlorbenzoat $C_9H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Petroläther). F: 32° (STAUDINGER, LÜTHY, *Helv.* 8, 57). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit Zinkchlorid auf dem Wasserbad Chlormethylbenzoat, Methylendibenzoat und Formaldehyd.

Methylendibenzoat, Dibenzoyloxymethan $C_{15}H_{12}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2CH_2$ (H 147; E I 79). *B.* Beim Erwärmen von α-Chlor-α′-benzoyloxy-dimethyläther oder von α.α′-Dibenzoyloxydimethyläther mit Zinkchlorid auf dem Wasserbad (STAUDINGER, LÜTHY, *Helv.* 8, 57, 58).

Benzoesäure-chlormethylester, Chlormethylbenzoat $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2Cl$ (H 147). *B.* Neben Methylendibenzoat beim Erwärmen von α-Chlor-α′-benzoyloxy-dimethyläther mit Zinkchlorid auf dem Wasserbad (STAUDINGER, LÜTHY, *Helv.* 8, 57). — Kp_{13}: 112—114° (St., L.); Kp_8: 114—115° (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 663); Kp_1: 89° (KIRNER, *Am. Soc.* 48, 2751). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton bei 25° und 35°: K. Beim Leiten von Ammoniak in die äther. Lösung entstehen Formaldehyd und Benzamid (U., A.). Liefert mit Diäthylamin in Äther N.N-Diäthyl-benzamid und Diäthylaminhydrochlorid, mit Anilin Benzanilid, Anhydroformaldehydanilin (Syst. Nr. 3796) und Anilinhydrochlorid (U., A.).

Benzoesäure-brommethylester, Brommethylbenzoat $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Erwärmen von Benzoylbromid und Paraformaldehyd auf dem Wasserbad (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 664). — Kp_{18}: 135—137°.

Benzoyloxymethyl-diäthyl-amin, Diäthylaminomethyl-benzoat $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Diäthylaminomethanol (E I 4, 351) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (LYNN, LOFGREN, *J. am. pharm. Assoc.* 14, 971; *C.* 1926 I, 977). — Kp_{88}: 195—200°. Löslich in Alkohol, Äther und Olivenöl, unlöslich in Wasser. — Lokalanästhetische Wirkung: LY., LO.

Benzoesäure-[α-chlor-äthylester], [α-Chlor-äthyl]-benzoat $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ (E I 79). *B.* Durch Erwärmen von Benzoylchlorid und Paraldehyd auf dem Wasserbad (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 664). — Kp_8: 120°.

1-Dimethylamino-2-[β.β.β-trichlor-α-benzoyloxy-äthoxy]-2-methyl-butan $C_{16}H_{22}O_3NCl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CCl_3) \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{16}H_{22}O_3NCl_3 + HCl$. *B.* Aus 1-Dimethylamino-2-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthoxy]-2-methyl-butan (E II 4, 745) und Benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, BRYDOWNA, *Bl.* [4] 43, 1025). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 196—198° (Zers.). Wirkt stark anästhetisch.

[α-Chlor-butyl]-benzoat $C_{11}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Benzoylchlorid mit Butyraldehyd (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 664). — Kp_{18}: 135—138°.

[α-Chlor-isoamyl]-benzoat $C_{12}H_{15}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 664). — Kp_{18}: 145—147°.

[α-Chlor-n-heptyl]-benzoat $C_{14}H_{19}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 664). — Kp_{18}: 180—183°. — Geht bei mehrstündigem Kochen in Benzoesäure-α-heptenylester (S. 94) über.

Benzoesäure-[α-brom-benzylester], [α-Brom-benzyl]-benzoat $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ (H 148; E I 80). Liefert bei der Einw. von Zinkstaub oder Kupferpulver in absol. Äther Mesohydrobenzoin-dibenzoat, Benzoesäure und harzige Produkte (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 658). Löst sich allmählich in Alkohol unter Bildung von Äthylbenzoat, Benzaldehyd und geringen Mengen Äthylbromid (LACHMAN, *Am. Soc.* 45, 2360). Gibt in äther. Lösung mit

Methylamin N-Methyl-benzamid und Benzaldehyd-methylimid, mit Diäthylamin N.N-Diäthylbenzamid und Benzaldehyd (F., A., *Am. Soc.* **43**, 657). Addiert Trimethylamin unter Bildung von Trimethyl-[α-benzoyloxy-benzyl]-ammoniumbromid (s. u.) (F., A.); reagiert analog mit Pyridin (F., A., *Am. Soc.* **43**, 656, 657). Liefert mit 2-Chlor-anilin N-[α-Brom-benzyl]-2-chloranilin und Benzoesäure; reagiert analog mit 4-Chlor-anilin und mit p-Toluidin (F., A.). Gibt mit Dimethylanilin in siedendem Äther Malachitgrün und harzige Produkte; analoge Verbindungen entstehen mit Äthylanilin sowie (nach Oxydation des Reaktionsprodukts mit Bleidioxyd) mit Diphenylamin (F., A.).

Trimethyl-[α-benzoyloxy-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Bromid $C_{17}H_{20}O_2N\cdot Br$. *B.* Aus [α-Brom-benzyl]-benzoat und Trimethylamin in absol. Äther (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 657). Krystalle (aus Alkohol). F: 136—137°. Löslich in Wasser. Zerfällt beim Behandeln mit Natronlauge in Benzoesäure, Benzaldehyd und Trimethylamin.

[α-Chlor-4-brom-benzyl]-benzoat $C_{14}H_{10}O_2ClBr = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CHCl\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzoylchlorid und 4-Brom-benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 653). — Krystalle (aus Ligroin). F: 109—110°.

Benzoesäure-[4.α-dibrom-benzylester], [4.α-Dibrom-benzyl]-benzoat $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CHBr\cdot C_6H_4Br$ (E I 80). Gibt bei der Einw. von Zinkstaub in Äther geringe Mengen 4.4′-Dibrom-hydrobenzoin-dibenzoat (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 659).

Benzoyloxyacetaldehyd, Benzoylglykolaldehyd $C_9H_8O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Beim Behandeln von Glycerin-α-benzoat mit Mangan(III)-sulfat-Lösung bei 30—40° (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 11; *C.* **1927** II, 250). Durch Verseifung von Benzoylglykolaldehyd-dimethylacetal mit Salzsäure (Ao.). — F: 32—34°. Kp_9: 124—126°.

Benzoylglykolaldehyd-dimethylacetal $C_{11}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Glykolaldehyd-dimethylacetal, Benzoylchlorid und Pyridin (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 12; *C.* **1927** II, 250). — Öl. Kp_{11}: 151—152°.

Tribenzoat des Glykolaldehyd-mono-oxymethylacetals (vgl. E II **1**, 865) $C_{24}H_{20}O_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt. — Krystalle (aus Benzol). F: 52—53° (BUSTON, SCHRYVER, *Biochem. J.* **17**, 471).

Benzoylglykolaldoxim $C_9H_9O_3N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot OH$. F: 78—81° (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 11; *C.* **1927** II, 250).

Benzoylglykolaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 194—195° (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 11; *C.* **1927** II, 250).

γ-Benzoyloxy-n-valeraldehyd $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Beim Ozonisieren von 6-Benzoyloxy-2-methyl-hepten-(2) in Eisessig und Behandeln des Ozonids mit Zinkstaub in feuchtem Äther (HELFERICH, FRIES, *B.* **58**, 1249). — Kp_4: 133—136°. $D_4^{18,1}$: 1,0986. $n_D^{18,1}$: 1,5110. — Gibt mit Phenylhydrazin und 4-Brom-phenylhydrazin sirupöse Produkte.

Dimethylacetal $C_{14}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch längere Einw. von 1%iger methylalkoholischer Salzsäure auf γ-Benzoyloxy-n-valeraldehyd (HELFERICH, FRIES, *B.* **58**, 1250). — Kp_8: 157—163°. $D_4^{18,2}$: 1,0567. $n_D^{18,2}$: 1,4900. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge γ-Oxy-n-valeraldehyd-dimethylacetal.

ϑ-Benzoyloxy-nonylaldehyd, ϑ-Benzoyloxy-pelargonaldehyd $C_{16}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot [CH_2]_8\cdot CHO$. *B.* Beim Ozonisieren von Benzoesäure-oleylester in Eisessig und Zersetzen des Ozonids mit Zinkstaub in feuchtem Äther (HELFERICH, SCHÄFER, *B.* **57**, 1914). — Öl. Kp_{14}: 215—217°. D_4^{19}: 1,0571. $n_D^{19,8}$: 1,4994.

Dimethylacetal $C_{18}H_{28}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot [CH_2]_8\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch längeres Aufbewahren von ϑ-Benzoyloxy-pelargonaldehyd mit 1%iger methylalkoholischer Salzsäure (HELFERICH, SCHÄFER, *B.* **57**, 1915). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 234—235°. D_4^{19}: 1,0096. n_D^{19}: 1,4862. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge ϑ-Oxy-pelargonaldehyd-dimethylacetal.

Benzoyloxymethylen-aceton, Methyl-[β-benzoyloxy-vinyl]-keton $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Oxymethylenacetons und Benzoylchlorid in absol. Äther + Pyridin unter Kühlung (v. AUWERS, BROCHE, *B.* **55**, 3902; vgl. R. SCHULZE, Dissert. [Kiel 1906], S. 54). — Krystalle (aus Alkohol). F.: 91—92° (v. AU., B.; SCH.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in kaltem wäßrigem Aceton Benzoesäure und Brenztraubensäure (v. AU., HOLLMANN, *B.* **59**, 1298). Wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Eisessig, alkoh. Salzsäure und äther. Diisoamylamin-Lösung nicht verändert (v. AU., B.), durch Eisessig + konz. Schwefelsäure sofort verseift (v. AU., H.). Liefert mit Methylhydrazinsulfat und Natriumacetat in verd. Essigsäure 1.3-Dimethyl-pyrazol und 1.5-Dimethyl-pyrazol; reagiert mit Phenylhydrazin

unter Bildung von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol, mit Benzylhydrazin unter Bildung von 1-Benzyl-3-methyl-pyrazol und wenig 1-Benzyl-5-methyl-pyrazol (v. AU., H., *B.* **59**, 1284, 1298; vgl. v. AU., B.).

Semicarbazon $C_{12}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 178—179° (v. AUWERS, DANIEL, *J. pr.* [2] **110**, 260), 181° (v. AU., HOLLMANN, *B.* **59**, 1300). Ziemlich leicht löslich in Methanol und Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Aceton, Ligroin und Wasser (v. AU., D.). — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Schwefelsäure 3-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid und geringe Mengen Formylaceton-disemicarbazon (v. AU., D.).

1-Benzoyloxy-2-methyl-buten-(1)-on-(3) $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. F: 118—119° (v. AUWERS, KOHLHAAS, *A.* **487**, 44). — Gibt beim Erwärmen mit Methylhydrazinsulfat und Natriumacetat in Eisessig 1.3.4-Trimethyl-pyrazol. Liefert bei kurzem Behandeln mit Phenylhydrazin in Eisessig + Alkohol das entsprechende Phenylhydrazon $C_{18}H_{18}O_2N_2$ (F: 117—118°), das beim Erwärmen in 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazol übergeht.

Benzoat des Cyclohexanol-(2)-ons-(1), 2-Benzoyloxy-cyclohexanon-(1) $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot HC{<}{CO \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH_2$ (E I 80). Das Phenylhydrazon $C_{19}H_{20}O_2N_2$ schmilzt bei ca. 112° (Zers.), das 4-Nitro-phenylhydrazon $C_{19}H_{19}O_4N_3$ bei 158—160° (korr.) (BERGMANN, GIERTH, *A.* **448**, 73).

Benzoat des 1-Methyl-cyclopentanol-(4)-ons-(3), 4-Benzoyloxy-1-methyl-cyclopentanon-(3) $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot HC{<}{CO \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH \cdot CH_3}$. *B.* Durch Hydrierung von 3-Benzoyloxy-1-methyl-cyclopenten-(2)-on-(4) in Gegenwart von Palladium (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 389). Aus 1-Methyl-cyclopentanol-(4)-on-(3) und Benzoylchlorid in Pyridin (ST., R.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 55—56°. Kp_1: 140°. — Liefert bei der Umsetzung mit Natrium und Allylbromid in Äther und nachfolgenden Verseifung mit kalter alkoholischer Natronlauge 1-Methyl-3-allyl-cyclopentanol-(3)-on-(4) und Benzoesäure (ST., R., *Helv.* **7**, 438).

4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(3) $C_{16}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot HC{<}{CO \cdot C(CH_3)_2 \atop CH_2 \cdot C(CH_3)_2}$. *B.* Beim Behandeln von 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentanol-(4)-on-(3) bzw. 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentanol-(3)-on-(4) (E II 8, 7) mit Benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad, neben 3-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(4) (SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 1667). Bei der Hydrierung von 4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopenten-(3)-on-(5) in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig (INGOLD, SH., *Soc.* **1928**, 1871). — Plättchen (aus Benzin oder Methanol). F: 60° (SH.; I., SH.). — Wird durch Brom in siedendem Chloroform oder Eisessig nicht verändert. Gibt beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 100° das Ausgangsmaterial zurück. Liefert beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol und Behandeln des erhaltenen öligen Oxims mit Benzoylchlorid in Pyridin 4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(3)-oximbenzoat (S. 206) (SH., *Soc.* **1928**, 1669).

3-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(4) $C_{16}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot HC{<}{C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \atop CO \text{———} CH_2}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Methanol oder Benzin). F: 105° (SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 1668). — Reduziert Fehlingsche Lösung. Gibt beim Erwärmen mit wäß.ig-alkoholischer Natronlauge auf 100° das Ausgangsmaterial zurück. Liefert bei der Bromierung Benzoesäure und eine bromfreie Verbindung vom F: 100—101° (SH., *Soc.* **1928**, 1668, 2363).

Oxim $C_{16}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_5H_3(CH_3)_4({:}N \cdot OH)$. Prismen (aus Benzin). F: 115° (SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 1668). — Reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol + Eisessig bei 60° 4-Amino-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan. Liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin 3-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(4)-oximbenzoat (S. 207).

2-Benzoyloxymethyl-p-menthanon-(3), 2-Benzoyloxymethyl-menthon $C_{18}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot HC{<}{CH(CH_3) \cdot CH_2 \atop CO \cdot CH(C_3H_7)}{>}CH_2$. Ziemlich dicke Flüssigkeit von schwachem Menthongeruch. Siedet im Hochvakuum bei 118° (RUPE, GUBLER, *Helv.* **9**, 587).

3-Benzoyloxymethyl-p-menthanon-(2), 3-Benzoyloxymethyl-tetrahydrocarvon, 3-Benzoyloxymethyl-carvomenthon $C_{18}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot HC{<}{CO \cdot CH(CH_3) \atop CH(C_3H_7) \cdot CH_2}{>}CH_2$. Ein nicht ganz rein erhaltenes Präparat schmolz bei 105° (RUPE, SCHÄFER, *Helv.* **11**, 476).

Benzoat des „Camphoylcarbinols" $C_{18}H_{24}O_3 =$
$C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3\\ CH_2 - CH_2\end{matrix}$. Blättchen (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 82° (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* **9**, 89). Leicht löslich in warmem Alkohol, Methanol und Ligroin, löslich in kaltem Aceton, Benzol, Äther, Chloroform und Eisessig. $[\alpha]_D^{20}$: +38,3° (Benzol; p = 10) (R., PERRET, *Helv.* **9**, 98). Rotationsdispersion in Benzol: R., P.

Benzoat des „Camphoyläthylalkohols" $C_{19}H_{26}O_3 =$
$C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3\\ CH_2 - CH_2\end{matrix}$. Nicht rein erhalten. Dunkelgelbes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation im Hochvakuum (RUPE, PERRET, *Helv.* **9**, 110). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Destillation unter 12 mm Druck polymeres Methylencampholmethylketon (E II 7, 115) und andere Produkte.

Benzoat des festen 1.1.2.2.4-Pentamethyl-3-acetyl-cyclopentanols-(4) $C_{19}H_{26}O_3 =$
$C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3)\langle\begin{matrix}CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\\ CH_2 - C(CH_3)_2\end{matrix}$. Plättchen (aus Methanol). F: 115° (VOGEL, *Soc.* **1927**, 599).

Benzoat des flüssigen 1.1.2.2.4-Pentamethyl-3-acetyl-cyclopentanols-(4) $C_{19}H_{26}O_3 =$
$C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(CH_3)\langle\begin{matrix}CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\\ CH_2 - C(CH_3)_2\end{matrix}$. Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 42° (VOGEL, *Soc.* **1927**, 599).

1-Benzoyloxy-pentadien-(1.3)-al-(5), 4-Benzoyloxy-butadien-(1.3)-aldehyd-(1), Benzoat der Enolform des Glutacondialdehyds $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des δ-Oxy-α.γ-butadien-α-aldehyds (E II 1, 854) in wäßr. Lösung (BAUMGARTEN, *B.* **57**, 1625). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116—118°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt bei der Chlorierung in absol. Äther oder Tetrachlorkohlenstoff 2-Chlor-1-benzoyloxy-pentadien-(1.3)-al-(5) und Benzoylchlorid (B., *B.* **58**, 2019, 2020). Bei kurzem Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{14}ON_2$ (gelbe Nadeln aus Alkohol; F: 149—150°) (B., *B.* **57**, 1626).

2-Chlor-1-benzoyloxy-pentadien-(1.3)-al-(5), 3-Chlor-4-benzoyloxy-butadien-(1.3)-aldehyd-(1) $C_{12}H_9O_3Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH:CCl\cdot CH:CH\cdot CHO$ (H 149). *B.* Durch Chlorierung von 1-Benzoyloxy-pentadien-(1.3)-al-(5) in absol. Äther oder Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (BAUMGARTEN, *B.* **58**, 2019). — Nadeln (aus Petroläther oder Toluol). F: 127°.

2-Brom-1-benzoyloxy-pentadien-(1.3)-al-(5), 3-Brom-4-benzoyloxy-butadien-(1.3)-aldehyd-(1) $C_{12}H_9O_3Br = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH:CBr\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von α-Brom-glutacondialdehyd mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BAUMGARTEN, *B.* **58**, 2021). — Nadeln (aus Petroläther). F: 107,5°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich oder unlöslich in Wasser.

2-Jod-1-benzoyloxy-pentadien-(1.3)-al-(5), 3-Jod-4-benzoyloxy-butadien-(1.3)-aldehyd-(1) $C_{12}H_9O_3I = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH:CI\cdot CH:CH\cdot CHO$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BAUMGARTEN, *B.* **58**, 2022). — Schwach gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 127°.

2-Benzoyloxy-1-methyl-cyclopenten-(1)-on-(3), Benzoat des 1-Methyl-cyclopenten-(1)-ol-(2)-ons-(3) $C_{13}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C\langle\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CH_2\\ CO - CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclopenten-(1)-ol-(2)-on-(3) (E II 7, 527), Benzoylchlorid und Pyridin in Benzol (ROJAHN, RÜHL, *Ar.* **1926**, 223). — Nicht ganz rein erhalten. Krystalle. F: 37—41°. Kp_{20}: ca. 210°.

3-Benzoyloxy-1-methyl-cyclopenten-(2)-on-(4), Benzoat des 1-Methyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-ons-(4) $C_{13}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C\langle\begin{matrix}CH\cdot CH\cdot CH_3\\ CO\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 385). — Dickes Öl. $Kp_{0,2}$: 138—140°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium 4-Benzoyloxy-1-methyl-cyclopentanon-(3).

1-Benzoyloxymethylen-cyclohexanon-(2) $C_{14}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH:C\langle\begin{matrix}CO\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\rangle CH_2$. *B.* Aus 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) (E II 7, 528) und Benzoylchlorid in kaltem Pyridin (v. AUWERS, BUSCHMANN, HEIDENREICH, *A.* **435**, 296). — Blättchen (aus Benzin). F: 84—85°. Leicht löslich in Äther und Aceton, mäßig in Benzol, schwer in Alkohol und Benzin. — Wird in der Kälte durch alkoh. Salzsäure rasch, durch Ammoniak langsamer verseift (v. AU., B., H., *A.* **435**, 296). Gibt mit Anilin 1-Anilinomethylen-cyclohexanon-(2) (Syst. Nr. 1604) (v. AU., B.,

H., *A.* **435**, 296). Liefert mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung je nach den Bedingungen das entsprechende Phenylhydrazon (F: ca. 80° [Zers.]) oder 2-Phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (v. Au., B., H., *A.* **435**, 316).

Semicarbazon $C_{15}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:C_6H_8:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 193° (Bad 190°) (v. Auwers, Buschmann, Heidenreich, *A.* **435**, 280, 298). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. — Geht beim Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure in 4.5.6.7-Tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid, beim Behandeln mit Eisessig in Alkohol oder beim Sättigen einer Lösung in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit Kohlendioxyd bei —10° in 4.5.6.7-Tetrahydro-indazol-carbonsäure-(1)-amid über (v. Au., B., H.). Liefert beim Kochen mit 1 Mol 2-Nitro-benzoylhydrazin in Alkohol 1-[2-Nitro-benzoyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (v. Au., *A.* **453**, 228).

3-Methyl-1-benzoyloxymethylen-cyclohexanon-(2) $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:C{<}{CO \cdot CH(CH_3) \atop CH_2 \text{---} CH_2}{>}CH_2$. *B.* Aus 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2) (E II 7, 533) durch Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin (v. Auwers, Buschmann, Heidenreich, *A.* **435**, 297) oder durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung in Äther (Sen, Mondal, *J. indian chem. Soc.* **5**, 626; *C.* **1929** I, 1101). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzin). F: 84—85° (v. Au., B., H.), 85° (S., M.). Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, löslich in warmem Methanol und Alkohol, schwer löslich in Petroläther (v. Au., B., H.). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Gelbfärbung (v. Au., B., H.; S., M.). Wird durch Mineralsäuren sehr rasch, durch Natronlauge oder Ammoniak langsamer verseift (v. Au., B., H.). Gibt mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure das entsprechende Phenylhydrazon $C_{21}H_{22}O_2N_2$ (F: ca. 125°) und überwiegende Mengen 7-Methyl-1-phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol, bei längerer Reaktionsdauer nur dieses (v. Au., B., H., *A.* **435**, 318).

Semicarbazon $C_{16}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:C_6H_7(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 186° (v. Auwers, Buschmann, Heidenreich, *A.* **435**, 301), 175° (Sen, Mondal, *J. indian chem. Soc.* **5**, 627; *C.* **1929** I, 1101). Unlöslich in Wasser, Äther, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Methanol, leicht in heißem Chloroform (v. Au., B., H.).

3-Methyl-1-benzoyloxymethylen-cyclohexanon-(6) $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:C{<}{CH_2 \cdot CH(CH_3) \atop CO \text{---} CH_2}{>}CH_2$. *B.* Aus 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(6) (E II 7, 534) durch Behandlung mit Benzoylchlorid in Pyridin (v. Auwers, v. Sass, Wittekindt, *A.* **444**, 204) oder durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung in Äther (Sen, Mondal, *J. indian chem. Soc.* **5**, 627; *C.* **1929** I, 1101). — Nadeln (aus Benzin). F: 96—97° (v. Au., v. S., W.), 95° (Sen, M.). Leicht löslich in Äther, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin (v. Au., v. S., W.). — Liefert beim Behandeln mit Methylhydrazinacetat in eiskaltem verdünntem Alkohol 2.5-Dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (v. Au., v. S., W., *A.* **444**, 217).

Semicarbazon $C_{16}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:C_6H_7(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 188° und 193° (v. Auwers, v. Sass, Wittekindt, *A.* **444**, 206); F: 183—184° (Sen, Mondal, *J. indian chem. Soc.* **5**, 627; *C.* **1929** I, 1101). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton, leicht in Benzol (v. Au., v. S., W.). — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbad 5-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(1)-amid, beim Erwärmen mit Alkohol und etwas konz. Salzsäure 5-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid (v. Au., v. S., W.).

2.4-Dimethyl-1-benzoyloxymethylen-cyclohexanon-(6) $C_{16}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:C{<}{CH(CH_3) \cdot CH_2 \atop CO \text{---} CH_2}{>}CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(6) (E II 7, 537) und Benzoylchlorid in Pyridin (v. Auwers, v. Sass, Wittekindt, *A.* **444**, 205). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 87—88°. — Wird beim Kochen mit Benzol, Benzin oder Äther zersetzt. Liefert bei der Einw. von Methylhydrazin in Alkohol + Äther oder in essigsaurer Lösung 2.4.6-Trimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol und geringere Mengen 1.4.6-Trimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (v. Au., v. S., W., *A.* **444**, 218; vgl. v. Au., Mitarb., *A.* **469**, 62). Beim Kochen mit 2-Methyl-semicarbazid in verd. Alkohol entsteht ebenfalls vorwiegend 2.4.6-Trimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (v. Au., v. S., W.; v. Au., Mitarb.). — Phenylhydrazon $C_{22}H_{24}O_2N_2$. F: 103—106° (v. Au., v. S., W., *A.* **444**, 211).

Semicarbazon $C_{17}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:C_6H_6(CH_3)_2:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 190° (v. Auwers, v. Sass, Wittekindt, *A.* **444**, 207). Unlöslich in Wasser, Äther und Benzin, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig. — Geht beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure oder mit Eisessig in 4.6-Dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol, beim Behandeln mit kalter wäßrig-alkoholischer Natronlauge in 4.6-Dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(1)-amid über.

4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopenten-(3)-on-(5), Benzoyloxyphoron $C_{16}H_{18}O_3$ $= C_6H_5\cdot CO_2\cdot C\langle{}^{CH\cdot C(CH_3)_2}_{CO\cdot C(CH_3)_2}$ (E I 81 als 1-Benzoyloxy-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(5) formuliert). Zur Konstitution vgl. INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 372, 377, 378, 1869. — *B.* Aus 2.2.3.3-Tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5) (E II 8, 18) und Benzoylchlorid in Pyridin (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 389; vgl. FRANCIS, WILLSON, *Soc.* **103** [1913], 2244). Bei der Reduktion von 3-Brom-4-benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopenten-(3)-on-(5) (s. u.) mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (I., SH., *Soc.* **1928**, 389). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 68° (I., SH.). $D_4^{75,5}$: 1,056; D_4^{93}: 1,043; $D_4^{113,5}$: 1,026; $D_4^{133,5}$: 1,010; Oberflächenspannung bei 75°: 32,42, bei 93°: 30,82, bei 117°: 28,81, bei 131,5°: 27,76 dyn/cm (SUGDEN, *Soc.* **1928**, 414). Parachor: SU. Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Alkohol keine Färbung (I., SH). — Reagiert nicht mit Permanganat in Natriumdicarbonat-Lösung und mit Brom in Chloroform (I., SH., *Soc.* **1928**, 389). Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von wenig Eisen(II)-sulfat in wäßr. Aceton α.α.β.β-Tetramethyl-glutarsäure und Benzoesäure (I., SH., *Soc.* **1928**, 1873). Bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in wäßrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung, anfangs bei 60°, erhält man das Lacton der α'.α'-Dioxy-α.α.β.β-tetramethyl-glutarsäure (E II **3**, 494) und Benzoesäure (I., SH., *Soc.* **1928**, 1872). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig 4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(3) (S. 129) (I., SH., *Soc.* **1928**, 1871). Beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und folgenden Ansäuern entsteht 2.2.3.3-Tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5) (I., SH., *Soc.* **1928**, 389). Gibt beim Aufbewahren mit 1 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumdicarbonat in Alkohol niedrigerschmelzendes 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentandion-(3.4)-oxim-(3) (E II 7, 539); beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat erhält man 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentandion-(3.4)-dioxim (E II 7, 539) (I., SH., *Soc.* **1928**, 399).

3-Brom-4-benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopenten-(3)-on-(5), Brombenzoyloxyphoron $C_{16}H_{17}O_3Br = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C\langle{}^{CBr\cdot C(CH_3)_2}_{CO-C(CH_3)_2}$ (E I 81 als 4-Brom-1-benzoyloxy-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(5) formuliert). Zur Konstitution vgl. INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 1870. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92° (I., SH., *Soc.* **1928**, 386, 387). D_4^{94}: 1,264; D_4^{110}: 1,248; $D_4^{130,5}$: 1,231; D^{149}: 1,216; Oberflächenspannung bei 95,5°: 33,22, bei 117°: 31,23, bei 136°: 29,66, bei 162°: 27,35 dyn/cm (SUGDEN, *Soc.* **1928**, 414). Parachor: SU. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig 4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopenten-(3)-on-(5) (I., SH., *Soc.* **1928**, 389).

3-Benzoyloxy-d-campher $C_{17}H_{20}O_3 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}$. Öl. $Kp_{0,33}$: 168° (BREDT, *J. pr.* [2] **121**, 171). — Scheidet an feuchter Luft Benzoesäure ab.

2-Benzoyloxy-1-epicampher $C_{17}H_{20}O_3 = C_8H_{14}\langle{}^{CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}_{CO}$. Krystalle (aus Pentan). F: 84—85° (BREDT, *J. pr.* [2] **121**, 171).

3-Benzoyloxymethyl-d-campher, Benzoat des d-Campheryl-(3)-carbinols, Camphylcarbinolbenzoat $C_{18}H_{22}O_3 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}$ (E I 81). $[\alpha]_D^{20}$: +29,1° (Benzol; p=10) (RUPE, SCHAERER, *Helv.* 8, 855).

1.1.2.5-Tetramethyl-2-[β-benzoyloxy-acryloyl]-cyclopentan, Benzoyloxymethylencampholmethylketon $C_{19}H_{24}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(CH_3)\langle{}^{C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3}_{CH_2-CH_2}$. *B.* Aus Oxymethylencampholmethylketon (E II 7, 543) und Benzoylchlorid in Pyridin bei ca. 40° (RUPE, PERRET, *Helv.* **9**, 106). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 65°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Geht bei 1jährigem Aufbewahren in Benzoesäure und 1.3.5-Tricamphoyl-benzol über.

[3-Benzoyloxy-cyclopenten-(2)-on-(4)]-cyclohexan-spiran-(1.1'), 3-Benzoyloxy-1.1-pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4) $C_{17}H_{18}O_3 = {}^{C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C:CH}_{OC\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1.1-Pentamethylen-cyclopentandion-(3.4) (E II 7, 551) mit Benzoylchlorid und Pyridin in Äther (KON, *Soc.* **121**, 523). — Nadeln (aus Petroläther). F: 69—70°.

2-Benzoyloxymethylen-l-epicampher $C_{18}H_{20}O_3 = C_8H_{14}<\overset{C:CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}{\underset{CO}{|}}$. *B.* Beim Schütteln von 2-Oxymethylen-l-epicampher (E II 7, 560) mit Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge (PERKIN, TITLEY, *Soc.* **119**, 1099). — Tafeln (aus Benzin). F: 105—106°.

3-Benzoyloxymethylen-d-campher $C_{18}H_{20}O_3 = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{C:CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}{|}}$. Hochschmelzende Form (H 150). $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +175° (Alkohol; c = 0,4) (KIPPING, POPE, *Soc.* **1926**, 1079).

4-Chlor-2-benzoyloxy-benzaldehyd, O-Benzoyl-4-chlor-salicylaldehyd $C_{14}H_9O_3Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. Nadeln (aus Alkohol). F: 98,5° (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* **1927**, 1741).

4-Brom-2-benzoyloxy-benzaldehyd, O-Benzoyl-4-brom-salicylaldehyd $C_{14}H_9O_3Br = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Br\cdot CHO$. Nadeln (aus Alkohol). F: 115° (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* **1927**, 3041).

4-Jod-2-benzoyloxy-benzaldehyd, O-Benzoyl-4-jod-salicylaldehyd $C_{14}H_9O_3I = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3I\cdot CHO$. *B.* Aus dem Silbersalz des 4-Jod-2-oxy-benzaldehyds und Benzoylchlorid (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* **1927**, 3043). — F: 62°.

2-Chlor-3-benzoyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_9O_3Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. Krystalle (aus Alkohol). F: 88° (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1926**, 150).

6-Nitro-3-benzoyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_9O_5N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. F: 104—105° (MASON, *Soc.* **127**, 1199).

4.4'-Dibenzoyloxy-benzaldazin $C_{28}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$ (H 151). Über die Eigenschaften der krystallin-flüssigen Schmelze vgl. FRIEDEL, *Ann. Physique* [9] 18 [1922], 456; vgl. a. VORLÄNDER, FISCHER, *B.* **63** [1930], 2508.

2-Fluor-4-benzoyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_9O_3F = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3F\cdot CHO$. Hellgelbe Nadeln. F: 63° (HODGSON, NIXON, *Soc.* **1929**, 1635).

2-Chlor-4-benzoyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_9O_3Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. Nadeln (aus Alkohol). F: 96,5° (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* **1927**, 1742).

2-Jod-4-benzoyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_9O_3I = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3I\cdot CHO$. F: 112° (HODGSON, JENKINSON, *Soc.* **1927**, 3043).

2-Benzoyloxy-acetophenon $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 81). Geht beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd oder Chlorwasserstoff-Eisessig in Flavon über (SIMONIS, *Z. ang. Ch.* **39**, 1462).

ω-Chlor-2-benzoyloxy-acetophenon $C_{15}H_{11}O_3Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen von ω-Chlor-2-oxy-acetophenon mit Benzoylchlorid auf 150° (v. AUWERS, JORDAN, *J. pr.* [2] **107**, 354). — Krystalle (aus Benzin oder Methanol). F: ca. 81—82°. — Liefert beim Kochen mit Anilin in Xylol 3-Anilino-flavon (Syst. Nr. 2483).

4-Benzoyloxy-acetophenon $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 133,5° (COOK, CHAMBERS, *Am. Soc.* **43**, 339).

ω-Benzoyloxy-acetophenon, Phenacylbenzoat, Benzoesäure-phenacylester $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 151; E I 81). *B.* Beim Erhitzen von α-Benzoyloxy-benzoylessigsäure-äthylester (Syst. Nr. 1403) mit Wasser im Rohr auf 200° (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 1548).

4-Chlor-ω-benzoyloxy-acetophenon, [4-Chlor-phenacyl]-benzoat $C_{15}H_{11}O_3Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Kochen von 4-Chlor-ω-brom-acetophenon mit Benzoesäure und Soda in verd. Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* 42, 1047). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 118,6°. Löslichkeit in 60%igem Alkohol: J., R.

4-Brom-ω-benzoyloxy-acetophenon, [4-Brom-phenacyl]-benzoat $C_{15}H_{11}O_3Br = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* **42**, 1048). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 119°. Löslichkeit in 64%igem Alkohol: J., R.

4-Jod-ω-benzoyloxy-acetophenon, [4-Jod-phenacyl]-benzoat $C_{15}H_{11}O_3I = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4I$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* **42**, 1051). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 126,5°. Löslichkeit in ca. 70%igem Alkohol: J., R.

α-Benzoyloxy-propiophenon, Benzoat des Methylbenzoylcarbinols $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (E I 82). *B.* Neben dem Benzoat des dl-Phenylacetylcarbinols beim Behandeln von dl-Phenylacetylcarbinol (E II 8, 105) mit Benzoylchlorid in Pyridin bei 0° (FAWORSKY, TEMNIKOWA, *Bl.* [5] **2** [1935], 269; v. AUWERS, LUDEWIG, MÜLLER, *A.* **526** [1936], 163). — F: 108—109° (F., T.; v. AU., L., M.).

Benzoat des dl-Phenylacetylcarbinols $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 51,5—52,5° (FAWORSKY, TEMNIKOWA, *Bl.* [5] **2** [1935], 269), 52—53° (v. AUWERS, LUDEWIG, MÜLLER, *A.* **526** [1936], 163).

4-Benzoyloxy-2-methyl-acetophenon, Benzoat des 4-Acetyl-m-kresols $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle. F: 52—53° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 90). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130° 4-Oxy-2-methyl-acetophenon, 2-Oxy-4-methyl-acetophenon, Benzoesäure und wenig 4-Oxy-2-methyl-benzophenon.

ω-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-acetophenon, Benzoat des 2-Chloracetyl-p-kresols $C_{16}H_{13}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (H 152; E I 82). Beim Kochen mit Anilin in Toluol (H 152) bildet sich außer ω-Benzoylanilino-6-oxy-3-methyl-acetophenon (Syst. Nr. 1877; vgl. H **14**, 238) auch 3-Anilino-6-methyl-flavon (Syst. Nr. 2483); die Bildung des Flavonderivats ist von der Reaktionstemperatur abhängig; es entsteht bei Ausführung der Reaktion in siedendem Benzol nur in geringer Menge, in siedendem Xylol als Hauptprodukt (v. AUWERS, JORDAN, *J. pr.* [2] **107**, 330, 345; vgl. AUWERS, *A.* **364** [1909], 169). Analog verläuft die Reaktion mit p-Toluidin in siedendem Toluol oder Toluol + Xylol (AU., *A.* **364**, 172; v. AU., J., *J. pr.* [2] **107**, 350), während bei den Umsetzungen mit 4-Brom-anilin und mit o- und m-Toluidin in siedendem Toluol + Xylol nur 3-Arylamino-6-methyl-flavone gebildet werden (v. AU., J., *J. pr.* [2] **107**, 347, 350).

Methyl-[3-benzoyloxy-β-phenäthyl]-keton, 3-Benzoyloxy-benzylaceton $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Farbloses Öl. $Kp_{4,5}$: 222—223° (MURAI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **14**, 152; *C.* **1925** II, 1746).

Semicarbazon $C_{18}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Krystalle (aus Benzol). F: 162—162,5° (MURAI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **14**, 152; *C.* **1925** II, 1746).

Methyl-[4-benzoyloxy-β-phenäthyl]-keton, 4-Benzoyloxy-benzylaceton $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72,5—73,5° (MANNICH, MERZ, *Ar.* **1927**, 23).

6-Benzoyloxy-3-methyl-propiophenon, Benzoat des 2-Propionyl-p-kresols $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$ (E I 82). F: 97° (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, *A.* **429**, 218). Leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Ligroin, löslich in Äther. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 92°; das 4-Nitro-phenylhydrazon schmilzt rasch erhitzt bei 159—160°.

Oxim $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_2H_5$. Prismen (aus Methanol). F: 138—138,5° (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, *A.* **429**, 218). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löst sich in verd. Natronlauge und in konz. Salzsäure.

ω-Benzoyloxymethylen-acetophenon, [β-Benzoyloxy-vinyl]-phenyl-keton $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf Oxymethylenacetophenon (E II 7, 611) in Äther (v. AUWERS, SCHMIDT, *B.* **58**, 536). — Nadeln (aus Methanol). F: 75—75,5° (v. AU., SCH.) Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Methanol und Eisessig, fast unlöslich in Benzin und Petroläther. — Wird beim Aufbewahren mit Eisessig oder alkoh. Salzsäure nicht verändert (v. AU., SCH.). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in wäßr. Aceton Benzoesäure und Phenylglyoxylsäure (v. AU., MAUSS, *A.* **452**, 196). Liefert mit Semicarbazidhydrochlorid in neutraler alkoholisch-wäßriger Lösung selbst bei —15° Benzoylacetaldehyd-ω-semicarbazon (E II 7, 612) (v. AU., OTTENS, *B.* **58**, 2072); reagiert analog mit Benzhydrazid in Alkohol (v. AU., M., *J. pr.* [2] **117**, 335) und mit α-Benzoyl-phenylhydrazin in Äther (v. AU., M., *J. pr.* [2] **117**, 325). Gibt mit Methylhydrazin in Äther 1-Methyl-3-phenyl-pyrazol und geringere Mengen 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol (v. AU., SCH., *B.* **58**, 540; vgl. v. AU., M., *A.* **452**, 195). Bei der Umsetzung mit Methylhydrazin und 4-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von etwas Natronlauge in Alkohol erhält man α-Methyl-α-[β-benzoyl-vinyl]-β-[4-nitro-benzyliden]-hydrazin (Syst. Nr. 2079) (v. AU., M., *A.* **452**, 195, 210). ω-Benzoyloxymethylen-acetophenon gibt mit Phenylhydrazin in Äther bei 0° labiles α-Phenyl-α-[β-benzoyl-vinyl]-hydrazin (Syst. Nr. 2079) und 1.3-Diphenyl-pyrazol (v. AU., SCH., *B.* **58**, 537; v. AU., M., *A.* **452**, 198); in Eisessig erhält man 1.3-Diphenyl-pyrazol und sehr geringe Mengen einer Verbindung vom F: 164—166° (v. AU., M., *A.* **452**, 205). Beim Aufbewahren mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig oder Propylalkohol entsteht 5-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-pyrazol (v. AU., M., *A.* **452**, 204); beim Kochen mit 2 Mol 4-Nitro-phenylhydrazin in Propylalkohol bildet sich Benzoylacetaldehyd-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] (Syst. Nr. 2068) (v. AU., M., *A.* **452**, 193, 206).

Benzoyloxymethylen-phenylacetaldehyd $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CHO$. *B.* Aus Oxymethylen-phenylacetaldehyd (E II 7, 613) und Benzoylchlorid in Sodalösung (RUPE, HUBER, *Helv.* **10**, 846; vgl. R., KNUP, *Helv.* **10**, 307). — Krystalle (aus Äther). F: 72° (R., H.). — Färbt sich bei längerem Aufbewahren gelb und verschmiert (R., H.). Gibt bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und nachfolgenden Zersetzung mit Eiswasser und verd. Salzsäure eine Verbindung $C_{11}H_{12}O$ (E II 8, 152 Z. 14 v. o.) und Benzoesäure (R., H., *Helv.* **10**, 857).

5-Benzoyloxy-hydrindon-(1) $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3 <^{CH_2}_{CO}> CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Oxy-hydrindon-(1) mit Benzoylchlorid auf 120° (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, *A.* **429**, 245). — Krystallpulver (aus Benzol + Nitrobenzol oder Pyridin + Alkohol). Leicht löslich in Pyridin und Nitrobenzol, schwer in anderen Lösungsmitteln. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 180—181°.

4-Benzoyloxy-benzylidenaceton, Methyl-[4-benzoyloxy-styryl]-keton $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. Blättchen. F: 130—131° (MANNICH, MERZ, *Ar.* **1927**, 22).

2-Benzoyloxy-1-phenyl-buten-(1)-on-(3), Benzoat der Enolform des Methylbenzylglyoxals $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CO \cdot CH_3):CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Ketonform und der Ketoenolform des Methylbenzylglyoxals (E II 7, 622) und Benzoylchlorid in Pyridin (MOUREU, *A. ch.* [10] **14** [1930], 356). — Nadeln (aus Methanol). F: 82—83° (M., *C. r.* **186**, 505; *A. ch.* [10] **14**, 356).

4-Methyl-ω-benzoyloxymethylen-acetophenon, [β-Benzoyloxy-vinyl]-p-tolyl-keton $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-ω-oxymethylen-acetophenon (E II 7, 624) und Benzoylchlorid in Pyridin (v. AUWERS, MAUSS, *J. pr.* [2] **117**, 331). — Prismen (aus Methanol). F: 86—87°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, etwas schwerer in Methanol und Alkohol. — Liefert mit Phenylhydrazin in Äther α-[β-p-Toluyl-vinyl]-phenylhydrazin (Syst. Nr. 2079).

2-Benzoyloxymethyl-hydrindon-(1) $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot HC <^{CH_2}_{CO}> C_6H_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82° (RUPE, WIELAND, *Helv.* **9**, 1004).

7-Benzoyloxy-4-methyl-hydrindon-(1) $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3) <^{CH_2}_{CO}> CH_2$ (E I 82). Das Phenylhydrazon schmilzt bei 247°, das 4-Nitro-phenylhydrazon bei 299° (Zers.) (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, *A.* **429**, 230, 234).

5-Benzoyloxy-1-phenyl-penten-(4)-on-(3), α-Benzyl-α'-benzoyloxymethylen-aceton $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog α-Benzyl-α-benzoyloxymethylen-aceton (s. u.) (RUPE, MÜLLER, *Helv.* **4**, 860). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Toluol, schwer in Alkohol und Benzin.

Methyl-[4-benzoyloxy-α-methyl-styryl]-keton, α-Methyl-α-[4-benzoyloxy-benzyliden]-aceton $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 124° bis 125° (IWAMOTO, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 55; *C.* **1927** I, 2730; II, 1471).

α-Benzyl-α-benzoyloxymethylen-aceton $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Kupfersalz des α-Benzyl-α-oxymethylen-acetons (E II 7, 627) und Benzoylchlorid in Pyridin bei —5° (RUPE, MÜLLER, *Helv.* **4**, 852). — Trikline Krystalle (aus Äther oder Aceton beim Verdunsten), Blättchen (aus Alkohol). F: 73°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Toluol und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und Benzin. — Wird beim Aufbewahren in Gegenwart von etwas Pyridin in Benzoesäure, α-Benzyl-α-oxymethylen-aceton und Alkohol gespalten. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Alkohol + Äther α-Methyl-α-benzylaceton und Benzoesäure.

7-Benzoyloxy-3.4-dimethyl-hydrindon-(1) $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3) <^{CH(CH_3)}_{CO}> CH_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 106° (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, *A.* **429**, 243). Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Äther und Ligroin. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 221—222°.

7-Benzoyloxy-2.4-dimethyl-hydrindon-(1) $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(CH_3) <^{CH_2}_{CO}> CH \cdot CH_3$ (E I 82). Leicht löslich in Äther, Eisessig und Benzol (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, *A.* **429**, 239). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 232°.

α-Amyrenonyl-benzoat, Keto-α-amyrin-benzoat, Oxy-α-amyrin-benzoat $C_{37}H_{52}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{47}O$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. SPRING, VICKERSTAFF, *Soc.* **1937**, 249; RUZICKA, LEUENBERGER, SCHELLENBERG, *Helv.* **20** [1937], 1273; BEYNON, SHARPLES, SPRING, *Soc.* **1938**, 1234. — *B.* Durch Oxydation von α-Amyrin-benzoat mit Chromsäure in siedendem Eisessig (ROLLETT, SCHMIDT, *M.* **45**, 521). Durch Benzoylierung von α-Amyrenonol („Oxy-α-amyrin", H **6**, 594) (Ro., SCH.). — Blättchen (aus Aceton). F: 263° (unkorr.) (Ro., SCH.).

3-[α-Benzoyloxy-benzyliden]-d-campher, Benzoat der Enolform des 3-Benzoyl-d-camphers, Dibenzoylcampher $C_{24}H_{24}O_3 = C_8H_{14} <^{CO}_{C:C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5}$ (H 152). Zur Bildung aus Natriumcampher und Benzoylchlorid in Toluol (H 152) vgl. HALLER, PALFRAY, *C. r.* **178**, 1649; LOWRY, MACCONKEY, BURGESS, *Soc.* **1928**, 1336. — $[\alpha]_D^{20}$: +158,0° (Benzol;

p = 10) (RUPE, *A.* 428, 195). Rotationsdispersion in Benzol: R. — Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 200—220° Benzoylcampholsäure, 3-Benzoyl-d-campher und Benzoesäure (H., P., *C. r.* 178, 1651).

3-Chlor-4-benzoyloxy-benzophenon $C_{20}H_{13}O_3Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. ist in schmelzendem Campher bestimmt. — *B.* In geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 2-Chlor-anisol mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 120—130° (HAYASHI, *J. pr.* [2] **123**, 293, 295). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84—84,5°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol, schwer in Petroläther.

Desylbenzoat, Benzoin-benzoat, O-Benzoyl-benzoin $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 153). *B.* Neben überwiegenden Mengen des niedrigerschmelzenden Stilbendiol-dibenzoats bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Stilbendiolkalium (E II **6**, 989) in Äther (SCHEUING, HENSLE, *A.* **440**, 82). Aus Benzoylmandelsäure-nitril bei der Einw. von Kotarnin in Alkohol (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **105** [1914], 1464), von Natriumäthylat-Lösung und von Benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung (GREENE, R. ROBINSON, *Soc.* **121**, 2186, 2187).

4-Benzoyloxy-3-methyl-benzophenon, Benzoat des 4-Benzoyl-o-kresols $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 153 als Benzoesäure-[x-benzoyl-o-tolyl]-ester beschrieben; zur Konstitution vgl. die bei 4-Benzoyl-o-kresol, E II **8**, 198 zitierte Literatur). — *B.* Durch Benzoylierung von 4-Benzoyl-o-kresol (ORNDORFF, MCNULTY, *Am. Soc.* **49**, 996). Durch Kondensation von o-Kresol mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Zinkstaub (O., McN.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 96°.

ω-[4-Benzoyloxy-benzyliden]-acetophenon, 4-Benzoyloxy-chalkon $C_{22}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 104—105° (VORLÄNDER, *B.* **58**, 127). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

4-Benzoyloxy-ω-benzyliden-acetophenon, 4′-Benzoyloxy-chalkon $C_{22}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 142° (VORLÄNDER, *B.* **58**, 127).

ω-Benzoyloxy-ω-benzyliden-acetophenon, α-Benzoyloxy-chalkon, Benzoat der Enolform des Phenylbenzylglyoxals $C_{22}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C(CO\cdot C_6H_5){:}CH\cdot C_6H_5$ (E I 82). *B.* Aus der Ketonform und der Ketoenolform des Phenylbenzylglyoxals (E II **7**, 687) und Benzoylchlorid in Pyridin (MOUREU, *A. ch.* [10] **14** [1930], 357). — F: 108—109°.

Bz 2-Benzoyloxy-benzanthron $C_{24}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. Gelbe Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 215—216° (I. G. Farbenind., D.R.P. 455955; *Frdl.* **16**, 1406). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichbraun und fluoresciert braun. — Liefert beim Verschmelzen mit Aluminiumchlorid und Natriumchlorid bei 220—240° 1-Oxy-3.4;8.9-dibenzo-pyrenchinon-(5.10) (E II **8**, 429).

[Formel: $O\cdot CO\cdot C_6H_5$ … O]

Benzoat des 1-Phenyl-2-[acenaphthenyl-(5)]-äthanol-(1)-ons-(2) $C_{27}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_{10}H_5{<}^{CH_2}_{CH_2}$. Krystalle (aus Alkohol). F: 156° (RUGGLI, JENNY, *Helv.* **10**, 237).

α-Oxy-β-benzoyloxy-propionaldehyd, β-Benzoyl-glycerinaldehyd $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CHO$. *B.* Neben α-Oxy-α′-benzoyloxy-aceton beim Behandeln von Glycerin-α-benzoat mit Brom und Sodalösung bei 30—40° (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 11; *C.* **1927** II, 249). — F: 106—110°. — Gibt mit Natriumdisulfit eine Verbindung $C_{10}H_{10}O_4 + NaHSO_3 + {}^3/_4 H_2O$.

Oxim $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH{:}N\cdot OH$. Blättchen. F: 117—118° (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 11; *C.* **1927** II, 249).

Semicarbazon $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystallpulver. Zersetzt sich bei 160—162° (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 11; *C.* **1927** II, 249).

α-Oxy-α′-benzoyloxy-aceton, Benzoyl-dioxyaceton $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben β-Benzoyl-glycerinaldehyd beim Behandeln von Glycerin-α-benzoat mit Brom und Sodalösung bei 30—40° (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 11; *C.* **1927** II, 249). — Ist als Semicarbazon (S. 137) isoliert.

α.α′-Dibenzoyloxy-aceton, Dibenzoyl-dioxyaceton $C_{17}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dioxyaceton und Benzoylchlorid in Pyridin (H. O. L. FISCHER, TAUBE, BAER, *B.* **60**, 481). Beim Kochen von α.α′-Dichlor-aceton mit Kaliumbenzoat in Alkohol (VAN ROMBURGH, *Versl. Akad. Amsterdam* **31** [1922], 655; *C.* **1924** I, 159). — Nadeln (aus Alkohol).

F: 121° (F., T., B.), 120° (VAN R.). Unlöslich in Wasser und Sodalösung (VAN R.). — Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme (VAN R.). — Phenylhydrazon $C_{23}H_{20}O_4N_2$. F: 69—70° (F., T., B.).

α-Oxy-α'-benzoyloxy-aceton-semicarbazon $C_{11}H_{13}O_4N_3$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. Krystallpulver. Zersetzt sich bei 156—158° (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 11; *C.* **1927** II, 249).

Monobenzoat des 1-Methyl-1-[β.γ-dioxy-propyl]-cyclohexanons-(2) $C_{17}H_{22}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) < \begin{smallmatrix} CO \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$ (?). Krystalle (aus Äther). F: 140—141° (korr.) (CORNUBERT, *C. r.* **172**, 983; *Bl.* [4] **31**, 708).

2.5-Dibenzoyloxy-benzaldehyd, Gentisinaldehyd-dibenzoat, Dibenzoylgentisinaldehyd $C_{21}H_{14}O_5$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CHO$. Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107° (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 2340). — 4-Nitro-phenylhydrazon $C_{27}H_{19}O_6N_3$. F: 272°.

4-Oxy-3-benzoyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-benzoat, 3-Benzoyl-protocatechualdehyd $C_{14}H_{10}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CHO$. *B.* Aus 3-Acetyl-4-benzoyl-protocatechualdehyd durch Behandeln mit 1n-Kalilauge in Aceton oder besser durch Erwärmen mit 80%iger Essigsäure und 5n-Salzsäure auf dem Wasserbad (PACSU, v. VARGHA, *B.* **59**, 2823). — Krystalle (aus 40%igem Alkohol). F: 136—137°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwerer in Äther, schwer in Ligroin und Wasser. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Phenylhydrazon. F: 192°.

4-Methoxy-3-benzoyloxy-benzaldehyd, Isovanillinbenzoat, Benzoylisovanillin $C_{15}H_{12}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$ (H 155). *B.* Durch Behandeln von 3-Benzoyl-protocatechualdehyd mit 1,5 Mol Diazomethan in Äther unter Kühlung (PACSU, v. VARGHA, *B.* **59**, 2824). — Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Petroläther und Wasser.

4-Acetoxy-3-benzoyloxy-benzaldehyd, 4-Acetyl-3-benzoyl-protocatechualdehyd $C_{16}H_{12}O_5$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Durch Schütteln von 3-Benzoyl-protocatechualdehyd mit Acetanhydrid und 1n-Kalilauge in Äther bei 0° (PACSU, v. VARGHA, *B.* **59**, 2823). — Säulen (aus Alkohol). F: 68°. — Phenylhydrazon. F: 166°.

3-Acetoxy-4-benzoyloxy-benzaldehyd, 3-Acetyl-4-benzoyl-protocatechualdehyd $C_{16}H_{12}O_5$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von 3-Acetyl-protocatechualdehyd mit Benzoylchlorid und 1n-Kalilauge in Aceton bei —18° (PACSU, v. VARGHA, *B.* **59**, 2822). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Essigester, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol, schwer in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit 1n-Kalilauge in Aceton oder besser beim Erwärmen mit 80%iger Essigsäure und 5n-Salzsäure 3-Benzoyl-protocatechualdehyd. — Phenylhydrazon. F: 158°.

ω-Chlor-5-methoxy-2-benzoyloxy-acetophenon $C_{16}H_{13}O_4Cl$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Chlor-2-oxy-5-methoxy-acetophenon (E I 8, 617) mit Benzoylchlorid auf 145° (v. AUWERS, JORDAN, *J. pr.* [2] **107**, 352). — Prismen (aus Methanol). F: 96—97°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Methanol und Benzin. — Liefert beim Kochen mit Anilin in Xylol oder Xylol + Toluol 3-Anilino-6-methoxy-flavon (Syst. Nr. 2536).

ω-Oxy-4-benzoyloxy-acetophenon $C_{15}H_{12}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 4.ω-Dioxy-acetophenons und Benzoylchlorid in Wasser (ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 1465). — Tafeln (aus Alkohol). F: 140—141°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

4.ω-Dibenzoyloxy-acetophenon $C_{22}H_{16}O_5$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 4.ω-Dioxy-acetophenons und Benzoylchlorid in wäßr. Natronlauge (ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 1466). — Tafeln (aus Alkohol). F: 180—182°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

4-Methoxy-3-benzoyloxy-benzylaceton, Isozingeronbenzoat $C_{18}H_{18}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 55,5—56,5° (MANNICH, MERZ, *Ar.* **1927**, 19). Kp_4: 235—236° (MURAI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **14**, 154; *C.* **1925** II, 1746).

Semicarbazon $C_{19}H_{21}O_4N_3$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Krystalle (aus Benzol). F: 140—140,5° (MURAI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **14**, 154; *C.* **1925** II, 1746).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-pentanon-(3), Äthyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy-β-phenäthyl]-keton $C_{19}H_{20}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 118—119° (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **14**, 134; *C.* **1925** II, 1744).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-hexanon-(3), Propyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy-β-phenäthyl]-keton $C_{20}H_{22}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 107,5—108,5° (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **14**, 136; *C.* **1925** II, 1744).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-heptanon-(3), Butyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy-β-phenäthyl]-keton $C_{21}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 91—91,5° (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **14**, 138; *C.* **1925** II, 1744).

5-Methyl-1-[3-methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-hexanon-(3), Isobutyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy-β-phenäthyl]-keton $C_{21}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 81,5—82,5° (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **14**, 140; *C.* **1925** II, 1744).

4.4-Dimethyl-1-[3-methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-pentanon-(3), tert.-Butyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy-β-phenäthyl]-keton $C_{21}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 57,5—58° (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **14**, 141; *C.* **1925** II, 1744).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-octanon-(3), n-Amyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy-β-phenäthyl]-keton $C_{22}H_{26}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 79,5—80° (MURAI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **14**, 146; *C.* **1925** II, 1746), 78,5—79,5° (NOMURA, EL CHOI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **17**, 709; *C.* **1928** II, 1325).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-nonanon-(3), n-Hexyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy-β-phenyläthyl]-keton $C_{23}H_{28}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 74—75° (NOMURA, TSURUMI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 230; *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 566; *C.* **1927** I, 726; II, 2186), 74,5—75° (N., EL CHOI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **17**, 710; *C.* **1928** II, 1325).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-decanon-(3), n-Heptyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy-β-phenäthyl]-keton, Dihydroshogaol-benzoat, Benzoyl-dihydroshogaol $C_{24}H_{30}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 63—64° (NOMURA, TSURUMI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 230; *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 571, 592; *C.* **1927** I, 726; II, 2186).

Semicarbazon $C_{25}H_{33}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 103,5—104,5° (NOMURA, TSURUMI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 572; *C.* **1927** II, 2186).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-undecanon-(3), n-Octyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy-β-phenäthyl]-keton $C_{25}H_{32}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 45—46°. Kp_2: 240—242° (NOMURA, TSURUMI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 230; *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 575; *C.* **1927** I, 726; II, 2186).

1-[3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-dodecanon-(3), n-Nonyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy-β-phenäthyl]-keton $C_{26}H_{34}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 51—52° (NOMURA, TSURUMI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 578; *C.* **1927** II, 2186).

3-Methoxy-2-benzoyloxy-benzylidenaceton, Methyl-[3-methoxy-2-benzoyloxy-styryl]-keton $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 120° (HEILBRON, WHITWORTH, *Soc.* **123**, 243).

4-Methoxy-3-benzoyloxy-benzylidenaceton, Benzoylisovanillyliden-aceton $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115° (MANNICH, MERZ, *Ar.* **1927**, 18).

3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzylidenaceton, Benzoylvanillyliden-aceton $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln. F: 121—122° (MANNICH, MERZ, *Ar.* **1927**, 25).

6-Benzoyloxy-3-methyl-benzoylaceton, Benzoat des 4-Methyl-2-acetoacetyl-phenols (2-Acetoacetyl-p-kresols) $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 4-Methyl-2-[β-amino-crotonoyl]-phenol-benzoat (s. u.) mit Alkohol und 2n-Schwefelsäure (WITTIG, BLUMENTHAL, *B.* **60**, 1090). — Löst sich in 2n-Natronlauge mit gelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine weinrote Färbung.

Benzoat des 4-Methyl-2-[β-amino-crotonoyl]-phenols $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methyl-2-[β-amino-crotonoyl]-phenol (E II 8, 332) und Benzoylchlorid in 2n-Natronlauge (WITTIG, BLUMENTHAL, *B.* **60**, 1090). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 162° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf 170—180° 6-Methyl-3-acetyl-flavon. Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Bildung von 2.6-Dimethyl-chromon. Gibt bei kurzem Kochen mit Alkohol und 2n-Schwefelsäure das Benzoat des 2-Acetoacetyl-p-kresols. Bei 1/2-stdg. Kochen mit 2n-Natronlauge bildet sich 5-Methyl-salicylsäure.

n-Heptyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy-styryl]-keton, [Benzoylvanillyliden-methyl]-n-heptyl-keton $C_{24}H_{28}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 71,5—72,5° (NOMURA, TSURUMI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 231; *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 587; *C.* **1927** I, 726; II, 2186).

n-Octyl-[3-methoxy-4-benzoyloxy-styryl]-keton, [Benzoylvanillyliden-methyl]-n-octyl-keton $C_{25}H_{30}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 78—78,5° (NOMURA, TSURUMI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 231; *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 588; *C.* **1927** I, 726; II, 2186).

Benzoylyangonol $C_{20}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{13}H_{13}O_2$(?) s. E II 8, 340.

2-Chlor-5-benzoyloxy-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_9O_4Cl$, Formel I. Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 222° (WHEELER, NAIMAN, *Am. Soc.* **44**, 2332).

2.3-Dichlor-5-benzoyloxy-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_8O_4Cl_2$, Formel II. Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 225° (WHEELER, DAWSON, MCEWEN, *Am. Soc.* **45**, 1973). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, leicht in Benzol.

I. [Strukturformel: O, ·Cl, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O$, O] II. [Strukturformel: O, ·Cl, ·Cl, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O$, O] III. [Strukturformel: O, ·Br, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O$, O]

2-Brom-5-benzoyloxy-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_9O_4Br$, Formel III. Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 222° (WHEELER, NAIMAN, *Am. Soc.* **44**, 2332). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton.

4-Methoxy-benzoin-benzoat, Benzanisoin-benzoat, 4-Methoxy-benzoylbenzoin $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. GREENE, *Soc.* **1926**, 329. — *B.* Durch raschen Zusatz von etwas mehr als 1 Mol Natriumäthylat-Lösung zu kalten alkoholischen Lösungen von je 1 Mol Benzoylmandelsäure-nitril und Anisaldehyd (G., ROBINSON, *Soc.* **121**, 2189; G., *Soc.* **1926**, 329, 333) oder O-Benzoyl-4-methoxy-mandelsäure-nitril und Benzaldehyd (G.). — Prismen (aus 90%igem Alkohol). F: 119,5—120,5° (G., R.; G.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist erst farblos und wird beim Aufbewahren grünblau, beim Erwärmen olivgrün (G., R., *Soc.* **121**, 2195). — Gibt bei längerer Einw. von kalter Natriumäthylat-Lösung 4-Methoxy-benzoin (G., *Soc.* **1926**, 329).

4′-Methoxy-benzoin-benzoat, 4′-Methoxy-benzoylbenzoin $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge bei raschem Zusatz von $^1/_2$ Mol Natriumäthylat-Lösung zu einer Lösung von je 1 Mol Benzoyl-mandelsäure-nitril und Anisaldehyd in kaltem Alkohol (GREENE, *Soc.* **1926**, 329, 334). — Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 127° bis 128°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, beim Erwärmen über Rotbraun in ein dunkles Grünlichbraun übergehender Farbe. — Gibt bei längerer Einw. von kalter Natriumäthylat-Lösung 4-Methoxy-benzoin (G., *Soc.* **1926**, 329).

3′-Methoxy-4′-benzoyloxy-2-methyl-benzophenon $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F: 98° (MANIWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 515, S. 5; *C.* **1925** I, 2375).

Benzoat des 1-[β-Amino-crotonoyl]-naphthols-(2) $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH:C(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 1-[β-Amino-crotonoyl]-naphthol-(2) (E II 8, 360) mit Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (WITTIG, BLUMENTHAL, *B.* **60**, 1088, 1093; vgl. SCHNEIDER, BODE, *B.* **56**, 1046). — Krystalle (aus Benzol). F: 159° (Zers.) (W., BL.). — Gibt beim Erhitzen auf 200° 3-Acetyl-5.6-benzo-flavon (W., BL.). Geht beim Verreiben mit konz. Schwefelsäure in 2-Methyl-5.6-benzo-chromon über (W., BL.).

2.6-Dimethyl-2.6-bis-[2-benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-heptanon-(4) $C_{37}H_{38}O_5 = [C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2]_2CO$. F: 130° (NIEDERL, CASTY, *M.* **51**, 91).

2.7-Dibenzoyloxy-fluorenon $C_{27}H_{16}O_5$, s. nebenstehende Formel. Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). F: 241° (korr.) (COURTOT, GEOFFROY, *C. r.* **180**, 1667; C., *A. ch.* [10] **14** [1930], 45).

[Strukturformel: $C_6H_5 \cdot CO \cdot O$ · (Fluorenon, CO) · $O \cdot CO \cdot C_6H_5$]

4-Methoxy-ω-[4-benzoyloxy-benzyliden]-acetophenon, 4′-Methoxy-4-benzoyloxy-chalkon $C_{23}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (VORLÄNDER, *B.* **58**, 128).

4-Benzoyloxy-ω-anisyliden-acetophenon, 4-Methoxy-4′-benzoyloxy-chalkon $C_{23}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 154° (VORLÄNDER, *B.* **58**, 128).

4.4′-Dibenzoyloxy-chalkon $C_{29}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 157). Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 183° (VORLÄNDER, *B.* **58**, 128). Verhalten der unterkühlten Schmelze: V.

ω-Benzoyloxy-ω-anisyliden-acetophenon, 4-Methoxy-α-benzoyloxy-chalkon, Benzoat der Enolform des Phenyl-[4-methoxy-benzyl]-glyoxals $C_{23}H_{18}O_4$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CO\\C_6H_5\cdot CO\cdot O\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus der Ketonform oder der niedrigerschmelzenden Enolform des Phenyl-[4-methoxy-benzyl]-glyoxals (E II 8, 381) und Benzoylchlorid in Pyridin (MOUREU, *A. ch.* [10] 14 [1930], 357). — Nadeln (aus Benzol). F: 164—165° (Maquennescher Block). Sehr schwer löslich in Äther und Alkohol.

5-Chlor-2-benzoyloxy-dibenzoylmethan, 5-Chlor-2-benzoyloxy-ω-benzoyl-acetophenon $C_{22}H_{15}O_4Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 5-Chlor-2-oxy-dibenzoylmethans und Benzoylchlorid in Benzol (WITTIG, *A.* 446, 196). — Nadeln (aus Methanol). F: 128,5—129,5°. Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

2-Benzoyloxy-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (E I 84). *B.* Beim Kochen von 1-Brom-2-benzoyloxy-anthrachinon mit Kupferpulver in Tetralin (HARDACRE, PERKIN, *Soc.* 1929, 186).

1-Chlor-2-benzoyloxy-anthrachinon $C_{21}H_{11}O_4Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 228—230° (HARDACRE, PERKIN, *Soc.* 1929, 187). — Liefert beim Kochen mit Kupferpulver in Naphthalin und folgenden Verseifen mit siedender 1%iger methylalkoholischer Kalilauge 2.2'-Dioxy-dianthrachinonyl-(1.1').

1-Brom-2-benzoyloxy-anthrachinon $C_{21}H_{11}O_4Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 229—230° (HARDACRE, PERKIN, *Soc.* 1929, 186). — Liefert beim Kochen mit Kupferpulver in Tetralin 2-Benzoyloxy-anthrachinon, in Naphthalin (nach Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge) 2.2'-Dioxy-dianthrachinonyl-(1.1').

3-Jod-2-benzoyloxy-anthrachinon $C_{21}H_{11}O_4I = C_6H_4(CO)_2C_6H_2I\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 185° (HARDACRE, PERKIN, *Soc.* 1929, 189). — Liefert beim Kochen mit Kupferpulver in Naphthalin und folgenden Behandeln mit siedender methylalkoholischer Kalilauge und mit Acetanhydrid in Pyridin 3.3'-Diacetoxy-dianthrachinonyl-(2.2') (E II 8, 598).

1-Benzoyloxy-2-methyl-anthrachinon $C_{22}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 192—193° (EDER, WIDMER, BÜTLER, *Helv.* 7, 353). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4-Benzoyloxy-2-methyl-anthrachinon $C_{22}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Blaß gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 228—229° (EDER, WIDMER, BÜTLER, *Helv.* 7, 354). Ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser.

2.3'-Dibenzoyloxy-dibenzylidenaceton, 2.3'-Dibenzoyloxy-distyrylketon $C_{31}H_{22}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Hellgelbe Prismen. F. 112—113° (BUCK, HEILBRON, *Soc.* 121, 1097).

4.4'-Dibenzoyloxy-dibenzylidenaceton, 4.4'-Dibenzoyloxy-distyrylketon $C_{31}H_{22}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 208° (VORLÄNDER, *B.* 58, 130).

1.3-Bis-[4-benzoyloxy-benzyliden]-cyclopentanon-(2) $C_{33}H_{24}O_5$ =

$$\begin{matrix} & H_2C\text{——}CH_2 & \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot CO\cdot & \overset{|}{C}:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

(H 157). Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol); in der unterkühlten Schmelze tritt eine weitere Krystallmodifikation auf. F: 236° (korr.); die Schmelze ist bis 239° (korr.) enantiotrop krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, *B.* 58, 132).

1.3-Bis-[4-benzoyloxy-benzyliden]-cyclohexanon-(2) $C_{34}H_{26}O_5$ =

$$\begin{matrix} & H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 & \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot CO\cdot & \overset{|}{C}:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol); in der unterkühlten Schmelze tritt eine weitere Krystallmodifikation auf. F: 222° (korr.); die Schmelze ist bis 261° (korr.) enantiotrop krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, *B.* 58, 133).

1-Methyl-2.4-bis-[4-benzoyloxy-benzyliden]-cyclohexanon-(3) $C_{35}H_{28}O_5$ =

$$\begin{matrix} & H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3 & \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot CO\cdot & \overset{|}{C}:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Blaßgelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 162° (korr.); die Schmelze ist bis 195—196° (korr.) enantiotrop krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, *B.* 58, 134).

Capsanthin-dibenzoat $C_{54}H_{66}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{40}H_{56}O$ s. H 30, 104.

2.4-Dioxy-6-benzoyloxy-benzaldehyd, Phloroglucinaldehyd-2-benzoat, 2-Benzoyl-phloroglucinaldehyd $C_{14}H_{10}O_5 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CHO$. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-benzaldehyd und Benzoylchlorid in verd. Kalilauge bei —5° (ROBERTSON, ROBINSON, STRUTHERS, *Soc.* **1928**, 1457; vgl. R., R., *Soc.* **1927**, 1713). Beim Sättigen einer Lösung von Phloroglucin-monobenzoat und wasserfreier Blausäure in absol. Äther mit Chlorwasserstoff und nachfolgenden Verseifen mit Natriumacetat-Lösung bei 80° (R., R., ST.). — Prismen (aus Chloroform). F: 198—200° (unter Rotfärbung) (R., R.; R., R., ST.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Chloroform, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff (R., R.). Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine weinrote Färbung (R., R.).

2-Oxy-6-methoxy-4-benzoyloxy-benzaldehyd, 2-Methyl-4-benzoyl-phloroglucinaldehyd $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Neben 2-Methoxy-4.6-dibenzoyloxy-benzaldehyd beim Behandeln von 2.4-Dioxy-6-methoxy-benzaldehyd mit Benzoylchlorid und Pyridin in Chloroform (KARRER, HELFENSTEIN, *Helv.* **10**, 793). — Krystalle (aus Isoamylalkohol). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser. Färbt Eisenchlorid-Lösung tiefbraunrot.

2.4-Dimethoxy-6-benzoyloxy-benzaldehyd, 4.6-Dimethyl-2-benzoyl-phloroglucinaldehyd $C_{16}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dioxy-6-benzoyloxy-benzaldehyd mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Aceton (ROBERTSON, ROBINSON, STRUTHERS, *Soc.* **1928**, 1457). Aus 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzaldehyd und Benzoylchlorid in warmer Natronlauge (R., R., ST.). — Nadeln mit 0,5 H_2O (aus Essigester). F: 148°. Schwer löslich in Alkohol. — Ziemlich beständig gegen siedende Natronlauge.

2-Methoxy-4.6-dibenzoyloxy-benzaldehyd, 6-Methyl-2.4-dibenzoyl-phloroglucinaldehyd $C_{22}H_{16}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* s. o. im Artikel 2-Oxy-6-methoxy-4-benzoyloxy-benzaldehyd. — F: 131° (KARRER, HELFENSTEIN, *Helv.* **10**, 793).

3.4.5-Tribenzoyloxy-benzaldehyd, Gallusaldehyd-tribenzoat, Tribenzoylgallusaldehyd $C_{28}H_{18}O_7 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CHO$. *B.* Durch Benzoylieren von 3.4.5-Trioxy-benzaldehyd im Wasserstoffstrom (ROSENMUND, PFANNKUCH, *B.* **55**, 2361). Aus Tribenzoylgallussäurechlorid durch Umsetzung mit Anilin, Erwärmen des entstandenen Anilids mit PCl_5, Reduktion des Phenylimidchlorids mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Hydrolyse mit verd. Salzsäure (SONN, MEYER, *B.* 58, 1101). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128° (Zers.) (S., M.). Leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigester und Chloroform, ziemlich leicht in Äther und Eisessig, unlöslich in Petroläther und Wasser (S., M.). — 4-Nitro-phenylhydrazon. F: 232—233° (Zers.) (R., PF.).

2.4 (oder 2.6)-Dioxy-6 (oder 4)-benzoyloxy-acetophenon, 2 (oder 4)-Benzoyl-phloracetophenon $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben 2-Oxy-4.6-dibenzoyloxy-acetophenon bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Phloracetophenon in verd. Natronlauge (SONN, BÜLOW, *B.* 58, 1696). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 177—178°. Leicht löslich in Alkohol. Leicht löslich in verd. Alkali unter Verseifung. Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

2-Oxy-4.6-dibenzoyloxy-acetophenon, 2.4-Dibenzoyl-phloracetophenon $C_{22}H_{16}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 109—110° (SONN, BÜLOW, *B.* 58, 1696). Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Alkali unter Verseifung. Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

2.4-Dioxy-ω-benzoyloxy-acetophenon, ω-Benzoyloxy-resacetophenon $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Benzoyloxyessigsäure-nitril (E I 9, 88) und Resorcin in absol. Äther unter Eiskühlung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser (HEAP, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 2338). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 202—203°. Leicht löslich in Aceton, Essigester und heißem Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Äther, Petroläther und Wasser. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tief bräunlichviolette, in dicker Schicht rote Färbung.

2.4-Diacetoxy-ω-benzoyloxy-acetophenon, ω-Benzoyloxy-resacetophenon-diacetat $C_{19}H_{16}O_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von ω-Benzoyloxy-resacetophenon mit Acetanhydrid und wenig Pyridin (HEAP, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 2338). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°.

3.6-Dibenzoyloxy-2-n-undecyl-benzochinon-(1.4), Embelin-dibenzoat $C_{31}H_{34}O_6$, Formel I auf S. 142. *B.* Aus Embelin (E II 8, 452) und Benzoylchlorid in Pyridin (HEFFTER, FEUERSTEIN, *Ar.* **238** [1900], 21; KAUL, RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* 6 [1929], 581). — F: 97—98° (H., F.; K., R., D.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol; unlöslich in Alkalien (H., F.).

Dioxim $C_{31}H_{36}O_6N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot C_6H(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2(:N\cdot OH)_2$. Nadeln (aus Aceton). F: 139° (KAUL, RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* 6 [1929], 584). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Alkalilaugen mit gelber Farbe.

Disemicarbazon $C_{33}H_{40}O_6N_6 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot C_6H(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. Braune Prismen (aus absol. Alkohol). F: 221° (Zers.) (KAUL, RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **6** [1929], 584).

I. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot$ [Ring mit O, Ö] $\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$, $\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$

II. $CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$; $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot$ [Ring] $\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$; $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot$ [Ring] $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$

2.4.6-Tribenzoyloxy-3.5-diisoamyl-isovalerophenon, 4.6-Diisoamyl-2-isovaleryl-phloroglucin-tribenzoat $C_{42}H_{46}O_7$, Formel II. *B.* Durch längere Einw. von Benzoylchlorid auf 4.6-Diisoamyl-2-isovaleryl-phloroglucin (E II 8, 454) in Pyridin in Kohlendioxyd-Atmosphäre (WÖLLMER, *B.* **58**, 676). — Nadeln (aus Methanol). F: 164—165° (unkorr.).

6-Oxy-5-benzoyloxy-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel ($R = C_6H_5\cdot CO$, $R' = H$). *B.* Beim Aufbewahren oder kurzen Erwärmen einer Lösung von 5-Oxy-6-benzoyloxy-naphthochinon-(1.4) in Eisessig (DIMROTH, ROOS, *A.* **456**, 190). — Tiefrote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 160—170°. Löst sich in Acetanhydrid mit braunroter Farbe, die auf Zusatz von Pyroboracetat in Braungelb übergeht.

[Formel: Naphthochinon mit O, Ö; R'·O·, R·Ö]

5-Oxy-6-benzoyloxy-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{10}O_5$, s. obenstehende Formel ($R = H$, $R' = C_6H_5\cdot CO$). *B.* Aus 5.6-Dioxy-naphthochinon-(1.4) und Benzoylchlorid in Pyridin (DIMROTH, ROOS, *A.* **456**, 190). — Rotes Krystallpulver. — Lagert sich beim Aufbewahren oder kurzen Erwärmen einer Lösung in Eisessig in 6-Oxy-5-benzoyloxy-naphthochinon-(1.4) um. Die blaurote Lösung in Acetanhydrid wird auf Zusatz von Pyroboracetat tiefblau und zersetzt sich beim Kochen unter Rotfärbung.

2.4-Dimethoxy-6-benzoyloxy-benzophenon, Benzoat des Hydrocotoins (Benzocotoins) $C_{22}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 159; E I 85). F: 118,5—119,5° (SPÄTH, FUCHS, *M.* **42**, 272).

4-Methoxy-2.6-dibenzoyloxy-benzophenon, Cotoindibenzoat, Dibenzoylcotoin $C_{28}H_{20}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 160). F: 135—136° (SPÄTH, FUCHS, *M.* **42**, 271).

3.4-Dimethoxy-β-[2-benzoyloxy-phenyl]-propiophenon, 3′.4′-Dimethoxy-2-benzoyloxy-hydrochalkon $C_{24}H_{22}O_5 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Hydrierung von 3′.4′-Dimethoxy-2-benzoyloxy-chalkon bei Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER, *A.* **441**, 179). — Nadeln (aus Methanol). F: 100—101°.

Oxim $C_{24}H_{23}O_5N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 150—151° (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER, *A.* **441**, 179).

Oximacetat $C_{26}H_{25}O_6N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 120—121° (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER, *A.* **441**, 179).

4.4′-Dibenzoyloxy-benzil $C_{28}H_{18}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (SCHÖNBERG, KRAEMER, *B.* **55**, 1189). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Eisessig.

3.4-Dimethoxy-ω-benzoylsalicyliden-acetophenon, 3′.4′-Dimethoxy-2-benzoyloxy-chalkon $C_{24}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Hellgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 127—128° (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER, *A.* **441**, 178). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig 3′.4′-Dimethoxy-2-benzoyloxy-hydrochalkon.

1-Oxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Alizarin-2-benzoat, 2-Benzoyl-alizarin $C_{21}H_{12}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (E I 85). *B.* Aus Alizarin und 1 Mol Benzoylchlorid in Pyridin (GREEN, *Soc.* **1927**, 2931). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Monokaliumsalz des Alizarins in Chloroform (PERKIN, STOREY, *Soc.* **1928**, 239). Beim Erhitzen von Alizarin-1-acetat-2-benzoat mit konz. Salzsäure und Eisessig auf 100° (P., ST.). Beim Erhitzen von Thionylalizarin (E II 8, 490) mit 1 Mol Benzoesäure oder Benzoesäureanhydrid in Nitrobenzol auf 170° (G.). — Orangegelbe Nadeln (aus Pyridin); F: 220—221° (P., ST.). Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol); F: 208° bis 210° (G.). — Liefert mit Diazomethan in Tetrachloräthan Alizarin-1-methyläther-2-benzoat und geringere Mengen Alizarin-2-methyläther-1-benzoat (P., ST.).

2-Methoxy-1-benzoyloxy-anthrachinon, Alizarin-2-methyläther-1-benzoat $C_{22}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* s. im folgenden Artikel. Entsteht ferner aus Alizarin-2-methyläther und Benzoylchlorid in Pyridin + Chloroform (PERKIN, STOREY, *Soc.* **1928**, 239, 240). — Blaßgelbes Krystallpulver (aus Benzol). F: 266—268°. — Liefert bei der Hydrolyse mit 1%iger alkoholischer Kalilauge Alizarin-2-methyläther.

1-Methoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Alizarin-1-methyläther-2-benzoat $C_{22}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben geringeren Mengen Alizarin-2-methyläther-1-benzoat durch Einw. von Diazomethan auf Alizarin-2-benzoat in Tetrachloräthan (PERKIN, STOREY, *Soc.* **1928**, 240). — Gelbe Prismen. F: 203—205°. — Liefert bei der Hydrolyse mit 1%iger methylalkoholischer Kalilauge Alizarin-1-methyläther.

1-Acetoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Alizarin-1-acetat-2-benzoat $C_{23}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Alizarin-2-acetat und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Chloroform (PERKIN, STOREY, *Soc.* 1928, 239). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 172—174°. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure und Eisessig auf 100° Alizarin-2-benzoat.

1.2-Dibenzoyloxy-anthrachinon, Alizarindibenzoat, Dibenzoylalizarin $C_{28}H_{16}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ (vgl. H 160; E I 85). GREEN (*Soc.* **1927**, 2931) erhielt durch Umsetzung von Alizarin mit Benzoylchlorid in Pyridin oder durch Kochen von Thionylalizarin mit Benzoylchlorid eine stabile Form (rötliche Prismen; F: 187°), durch Erhitzen von Thionylalizarin mit Benzoesäureanhydrid in Nitrobenzol auf 170° eine labile Form (gelbliche Krystalle aus Benzol; F: 160°), die sich bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in die stabile Form umwandelte.

2-Brom-1.4-dibenzoyloxy-anthrachinon, 2-Brom-chinizarin-dibenzoat $C_{28}H_{15}O_6Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 264° (BRASS, HEIDE, *B.* **57**, 106 Anm. 9).

2.3-Dibrom-1.4-dibenzoyloxy-anthrachinon, 2.3-Dibrom-chinizarin-dibenzoat $C_{28}H_{14}O_6Br_2 = C_6H_4(CO)_2C_6Br_2(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol) (BRASS, HEIDE, *B.* **57**, 114). — Wird durch konz. Schwefelsäure quantitativ verseift.

1.5-Dibenzoyloxy-anthrachinon, Anthrarufin-dibenzoat $C_{28}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 342° (korr.) (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* **105**, 243 Anm.).

3′-Methoxy-2.4′-dibenzoyloxy-dibenzylidenaceton, Dibenzoat des Salicyliden-vanillylidenacetons $C_{32}H_{24}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Benzol). F: 175—176° (GLASER, TRAMER, *J. pr.* [2] **116**, 335). Löslich in Alkohol, Pyridin, Xylol und Chloroform.

Benzoat des Vanillyliden-diacetophenons $C_{31}H_{26}O_5 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 133° (NOMURA, NOZAWA, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **7**, 90; *C.* **1921** I, 1017).

1.3-Bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-4-benzoyl-butadien-(1.3)-ol-(1) $C_{37}H_{26}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(OH):CH\cdot C(:CH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Anhydrobase der 6-Phenyl-2.4-bis-[4-oxy-phenyl]-pyryliumsalze (Syst. Nr. 2520) in wäßr. Pyridin oder in Sodalösung (DILTHEY, BURGER, *B.* **54**, 829, 830). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 147°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Die Lösungen in Eisessig und alkoh. Salzsäure fluorescieren gelbgrün und werden nach einiger Zeit infolge Rückbildung der Anhydrobase orangegelb; Abspaltung der Benzoylgruppen erfolgt auch bei der Einw. von Alkalilauge oder warmer Sodalösung. Gibt mit Pikrinsäure-Lösung 6-Phenyl-2.4-bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-pyryliumpikrat (Syst. Nr. 2428).

7.12-Dibenzoyloxy-pentacenchinon-(5.14), 2.3-Phthalyl-anthrahydrochinon-dibenzoat, Dibenzoyl-dinaphthanthracen-monohydromonochinon $C_{36}H_{20}O_6$, Formel III. *B.* Durch Reduktion von Pentacendichinon-(5.12;7.14) (2.3-Phthalyl-anthrachinon) mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung bei ca. 95° und nachfolgendes Schütteln mit Benzoylchlorid in Leuchtgas-Atmosphäre (SEKA, SEKORA, *M.* **47**, 521). — Orangegelbe Krystalle (aus Xylol). Zersetzt sich bei 350°.

III. [$C_6H_5\cdot CO\cdot O$; O; $C_6H_5\cdot CO\cdot O$; O] IV. [O; $\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$; $\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$; O]

In der Wärme leicht löslich in Nitrobenzol und Acetanhydrid, ziemlich leicht in Eisessig, Xylol und Benzol, schwer in Methanol; unlöslich in Äther und Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün und gibt mit Wasser einen violetten Niederschlag. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub, Natriumacetat und Acetanhydrid bis zum gelinden Sieden 1.4.5-Triacetoxy-8-benzoyloxy-2.3;6.7-dibenzo-anthracen(?) (S. 126). Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine schwach violett gefärbte Küpe.

2.2'-Dibenzoyloxy-dianthranyl-(9.9')-chinon-(10.10'), 2.2'-Dibenzoyloxy-dianthron, Dibenzoyl-dioxydianthrachinon $C_{42}H_{24}O_6$, Formel IV auf S. 143. *B.* Durch Erhitzen von 2.2'-Dioxy-dianthranyl-(9.9')-chinon-(10.10') mit Benzoesäureanhydrid und Pyridin auf 210° (PERKIN, YODA, *Soc.* **127**, 1887). — Gelbe Tafeln. F: 301—302° (unter Grünfärbung).

1.1.3.3-Tetrakis-benzoyloxymethyl-cyclopentanon-(2) $C_{37}H_{32}O_9$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_2C\cdot CO\cdot C(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ (Ring geschlossen über H_2C——CH_2). Nadeln (aus Aceton). F: 144° (korr.) (MANNICH, BROSE, *B.* **56**, 844).

2.4.6-Trioxy-ω-benzoyloxy-acetophenon, ω-Benzoyloxy-phloracetophenon $C_{15}H_{12}O_6$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Benzoyloxyessigsäurenitril (E I 9, 88) und Phloroglucin in Äther mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung und Kochen des Reaktionsprodukts mit 50%igem Alkohol (HEAP, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 2340). — Nadeln (aus wäßr. Methanol). F: 234—235°. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rötlichviolette Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid und Natriumbenzoat auf 165—170° und folgenden Verseifen mit alkoh. Kalilauge 3.5.7-Trioxy-flavon (Galangin; Syst. Nr. 2557).

2.4.6-Triacetoxy-ω-benzoyloxy-acetophenon, ω-Benzoyloxy-phloracetophenon-triacetat $C_{21}H_{18}O_9$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von ω-Benzoyloxyphloracetophenon mit Acetanhydrid und etwas Pyridin (HEAP, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 2340). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116°.

3.4.5-Trimethoxy-ω-benzoyloxy-acetophenon $C_{18}H_{18}O_6$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei 14-stdg. Erhitzen von 3.4.5-Trimethoxy-α-benzoyloxy-benzoylessigsäure-äthylester mit Wasser auf 200° im Rohr (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 1550). — Prismen (aus Methanol). F: 98—100°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Liefert bei der Hydrolyse mit Alkalien 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure und Benzoesäure. Reduziert Fehlingsche Lösung beim Erhitzen rasch.

3.5-Dimethoxy-4-benzyloxy-ω-benzoyloxy-acetophenon $C_{24}H_{22}O_6$ = $C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Dibenzoylperoxyd auf die Kaliumverbindung des 3.5-Dimethoxy-4-benzyloxy-benzoylessigsäure-äthylesters in Benzol unter Eiskühlung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser im Rohr auf 160—170° (BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 1557). — Prismen (aus Methanol). F: 105°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Petroläther.

2.4.5.6-Tetrabenzoyloxy-3-isoamyl-isovalerophenon, Humulohydrochinon-tetrabenzoat $C_{44}H_{40}O_9$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Humulohydrochinon (E II 8, 534) und Benzoylchlorid in Pyridin (WÖLLMER, *B.* **49** [1916], 792). — Prismen (aus Alkohol). F: 168°.

(Formel: Benzolring mit $CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$; $C_6H_5\cdot CO\cdot O$; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$; $C_6H_5\cdot CO\cdot O$; $CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$)

2'-Methoxy-2.4.ms-tribenzoyloxy-desoxybenzoin, Tribenzoat des 2.4-Dioxy-2'-methoxy-benzoins $C_{36}H_{26}O_8$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Prismen (aus Eisessig). F: 141—142° (ISHIDATE, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 542, S. 47; *C.* **1927** II, 251).

5.8-Dibenzoyloxy-2(bzw. 6)-[α-oxy-δ-methyl-γ-pentenyl]-naphthochinon-(1.4), Shikonin-dibenzoat $C_{30}H_{24}O_7$, Formel I bzw. II (R = $CO\cdot C_6H_5$). *B.* Durch Einw. von Benzoyl-

(Formel I: Naphthochinon mit R·O, O, R·O, O und $CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$; Formel II: Naphthochinon mit O, O·R, O, O·R und $CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$)

chlorid auf das Natriumsalz des Shikonins (E II 8, 543) in Äther unter Eiskühlung oder auf Shikonin in Pyridin + Äther unterhalb 25° (MAJIMA, KURODA, *Acta phytoch.* **1**, 53; *C.* **1922** III, 677). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 168°.

Bis-[3-methoxy-4-benzoyloxy-β-phenäthyl]-keton, Dibenzoat des α.α'-Divanillyl-acetons $C_{33}H_{30}O_7$ = $[C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2]_2CO$. Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 129—130° (NOMURA, HOTTA, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **14**, 124; *C.* **1925** II, 1745).

1.3-Dioxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Anthragallol-2-benzoat, 2-Benzoyl-anthragallol $C_{21}H_{12}O_6$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Anthragallol-3-acetat-2-benzoat oder von Anthragallol-2-acetat-3(oder 1)-benzoat mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 100° (PERKIN, STORY, *Soc.* **1929**, 1411). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol oder Tetrachloräthan). F: 241—243°. Löslich in Sodalösung mit roter Farbe. — Liefert mit Diazomethan

in Äther + Aceton Anthragallol-2.3-dimethyläther-1-benzoat und die (durch Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge nachgewiesenen) Benzoate des Anthragallol-1.2-dimethyläthers und des Anthragallol-1.3-dimethyläthers. Gibt mit Acetanhydrid in eiskaltem Pyridin Anthragallol-1.3-diacetat-2-benzoat, in Gegenwart von Kaliumacetat bei gewöhnlicher Temperatur Anthragallol-3-acetat-2-benzoat, in Gegenwart von Pyridin bei Siedetemperatur Anthragalloltriacetat.

1-Oxy-3-methoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Anthragallol-3-methyläther-2-benzoat $C_{22}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf Anthragallol-3-methyläther in Chloroform bei 0° (PERKIN, STORY, *Soc.* **1929**, 1413). — Orangefarbene Nadeln (aus Aceton). F: 221—223°. — Liefert bei der Einw. von Diazomethan in Äther + Aceton Anthragallol-2.3-dimethyläther-1-benzoat und (durch Hydrolyse mit methylalkoholischer Kalilauge nachgewiesenes) Anthragallol-1.3-dimethyläther-2-benzoat. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Pyridin zwei isomere Anthragallol-3-methyläther-acetatbenzoate (s. u.).

2.3-Dimethoxy-1-benzoyloxy-anthrachinon, Anthragallol-2.3-dimethyläther-1-benzoat $C_{23}H_{16}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf Anthragallol-2-benzoat oder auf Anthragallol-3-methyläther-2-benzoat in Äther + Aceton (PERKIN, STORY, *Soc.* **1929**, 1411, 1413). — Blaß grüngelbe Nadeln (aus Aceton). F: 216—218°. — Gibt beim Kochen mit 1%iger methylalkoholischer Kalilauge Anthragallol-2.3-dimethyläther.

1-Oxy-3-acetoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Anthragallol-3-acetat-2-benzoat $C_{23}H_{14}O_7 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben Anthragallol-2-acetat-3(oder 1)-benzoat bei der Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf Anthragallol-2.3-diacetat in Chloroform bei 0° (PERKIN, STORY, *Soc.* **1929**, 1410). Durch Behandlung von Anthragallol-2-benzoat mit Acetanhydrid bei Gegenwart von wenig Kaliumacetat bei gewöhnlicher Temperatur (P., ST., *Soc.* **1929**, 1411). — Goldgelbe Tafeln (aus Aceton). F: 203—206°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure und Eisessig auf 100° Anthragallol-2-benzoat.

Anthragallol-2-acetat-3(oder 1)-benzoat $C_{23}H_{14}O_7 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 100° Anthragallol-2-benzoat (PERKIN, STORY, *Soc.* **1929**, 1411). Gibt mit Acetanhydrid in eiskaltem Pyridin Anthragallol-1.2(oder 2.3)-diacetat-3(oder 1)-benzoat (s. u.).

Höherschmelzendes Anthragallol-3-methyläther-acetat-benzoat $C_{24}H_{16}O_7 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben dem niedrigerschmelzenden Isomeren beim Kochen von Anthragallol-3-methyläther-2-benzoat mit Acetanhydrid und Pyridin (PERKIN, STORY, *Soc.* **1929**, 1413). — Tief grünlichgelbe Tafeln (aus Aceton). F: 214—217°.

Niedrigerschmelzendes Anthragallol-3-methyläther-acetat-benzoat $C_{24}H_{16}O_7 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Mikroskopische Blättchen (aus Aceton). F: 195—196° (PERKIN, STORY, *Soc.* **1929**, 1413).

1.3-Diacetoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Anthragallol-1.3-diacetat-2-benzoat $C_{25}H_{16}O_8 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf Anthragallol-2-benzoat oder Anthragallol-3-acetat-2-benzoat in eiskaltem Pyridin (PERKIN, STORY, *Soc.* **1929**, 1411). — Blaßgelbe Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 211—213°.

Anthragallol-1.2(oder 2.3)-diacetat-3(oder 1)-benzoat $C_{25}H_{16}O_8 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf Anthragallol-2-acetat-3(oder 1)-benzoat in eiskaltem Pyridin (PERKIN, STORY, *Soc.* **1929**, 1411). — Gelbe Nadeln. F: 203—205°. — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig und Salzsäure auf 100° Anthragallol-2-benzoat.

1.7-Dioxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Anthrapurpurin-2-benzoat $C_{21}H_{12}O_6 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Präparat von Green. *B.* Durch Erhitzen von 7-Chlorsulfinyloxy-1.2-thionyldioxy-anthrachinon (E II 8, 557) mit Benzoesäure auf 170° (GREEN, *Soc.* **1926**, 2201). — Gelbe mikroskopische Nadeln (aus Tetrachloräthan). F: 203—205°. Schwer löslich in siedendem Eisessig und Benzol, leichter in heißem Toluol, sehr leicht in siedendem Tetrachloräthan.

b) Präparat von Perkin, Storey. *B.* Durch vorsichtige Hydrolyse von 1.7-Diacetoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon (PERKIN, STOREY, *Soc.* **1928**, 237). — Gelbe Tafeln oder Prismen (aus Methanol oder Tetrachloräthan). F: 272—273°. — Liefert mit Diazomethan in Tetrachloräthan 1.7-Dimethoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon und 2.7-Dimethoxy-1-benzoyloxy-anthrachinon.

2.7-Dimethoxy-1-benzoyloxy-anthrachinon, Anthrapurpurin-2.7-dimethyläther-1-benzoat $C_{23}H_{16}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben 1.7-Dimethoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon bei der Einw. von Diazomethan auf 1.7-Dioxy-2-benzoyloxy-anthrachinon in Tetrachloräthan (PERKIN, STOREY, *Soc.* **1928**, 231, 237). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 209—211°. — Liefert bei der Hydrolyse mit methylalkoholischer Kalilauge 1-Oxy-2.7-dimethoxy-anthrachinon.

1.7-Dimethoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Anthrapurpurin-1.7-dimethyläther-2-benzoat $C_{23}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 201—203° (PERKIN, STOREY, *Soc.* **1928**, 237). — Liefert beim Kochen mit 2%iger methylalkoholischer Kalilauge 2-Oxy-1.7-dimethoxy-anthrachinon.

1.7-Diacetoxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Anthrapurpurin-1.7-diacetat-2-benzoat $C_{25}H_{16}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf 1-Oxy-2.7-diacetoxy-anthrachinon in Chloroform unter Kühlung (PERKIN, STOREY, *Soc.* **1928**, 229, 236). — Blaßgelbe Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 201—203°. — Liefert bei vorsichtiger Hydrolyse 1.7-Dioxy-2-benzoyloxy-anthrachinon.

1.5.6-Tribenzoyloxy-2-methyl-anthrachinon, Morindon-tribenzoat $C_{36}H_{22}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (E I 86). Zur Konstitution vgl. JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 287; BHATTACHARYA, SIMONSEN, *J. indian Inst. Sci.* [A] **10**, 6; *C.* **1927** II, 1476. — F: 233—234° (korr.) (JACOBSON, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 287).

Emodin-dibenzoat $C_{29}H_{18}O_7 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_4O_2(CH_3)(OH)$ (H 162). F: 224° (GUNTON, BEAL, *J. am. pharm. Assoc.* **11**, 680; *C.* **1923** I, 1515).

3.3'-Dimethoxy-4.4'-dibenzoyloxy-dibenzylidenaceton, Dibenzoat des Divanillylidenacetons $C_{33}H_{26}O_7 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH{:}CH]_2CO$. Farblose Nadeln (aus Alkohol, Benzol, Aceton oder Schwefelkohlenstoff); F: 192° (GLASER, TRAMER, *J. pr.* [2] **116**, 343). Gelbe Krystalle (aus Methanol oder Aceton); F: 191° (korr.) (VORLÄNDER, KOCH, *B.* **62**, 538).

[d-Glucose]-monobenzoat, Vacciniin $C_{13}H_{16}O_7$ (E I 86) und andere Benzoesäure-Derivate der Glucose (H 162; E I 87) s. Syst. Nr. 4753E (vgl. H **31**, 122, 123).

[d-Galaktose]-pentabenzoat $C_{41}H_{32}O_{11}$ (H 162) s. Syst. Nr. 4753K (vgl. H **31**, 306).

Benzoesäure-Derivate der Fructose (H 162; E I 87) s. Syst. Nr. 4753N (vgl. H **31**, 336).

2.5-Dimethoxy-3.6-dibenzoyloxy-phenanthrenchinon, Dibenzoylsinomenolchinon $C_{30}H_{20}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von Dibenzoylsinomenol (S. 125) mit Chromsäure in Eisessig (GOTO, SUDZUKI, *Bl. chem. Soc. Japan* **4**, 169; *C.* **1929** II, 1927). — Zinnoberrote Prismen. F: 211°.

[Formel: O O; ·O·CH₃; $C_6H_5 \cdot CO \cdot O$ $O \cdot CH_3$ $O \cdot CO \cdot C_6H_5$]

1.5-Dioxy-4.8-dibenzoyloxy-2.6-dimethyl-anthrachinon (?), Dibenzoat des 1.4.5.8-Tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinons $C_{30}H_{20}O_8 =$ $\begin{matrix}C_6H_5 \cdot CO \cdot O \\ HO\end{matrix}\!\!>\!C_6H(CH_3)\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!C_6H(CH_3)\!<\!\begin{matrix}O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ OH\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 1.4.5.8-Tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 130—135° (FLUMIANI, *M.* **45**, 46). — Nadeln (aus Benzol). F: 220°.

3-Benzoyloxy-1.7-bis-[3-methoxy-4-benzoyloxy-phenyl]-heptatrien-(1.3.6)-on-(5), Tribenzoat der Enolform des Curcumins, Benzoylcurcumin $C_{42}H_{32}O_9 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH{:}CH \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_5){:}CH \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Curcumin (E II 8, 588) und Benzoylchlorid in Pyridin (PERKIN, PHIPPS, *Soc.* **85** [1904], 63; RAO, SHINTRE, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 54T; *C.* **1928** II, 903). — Citronengelbe Nadeln oder blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 176—178° (P., PH.), 175—177° (R., SH.).

α.β-Bis-[2-benzoyloxy-anthrachinonyl-(1)]-äthylen $C_{44}H_{24}O_8 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH{=}]_2$. *B.* Aus α.β-Bis-[2-oxy-anthrachinonyl-(1)]-äthylen und Benzoylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung (DE DIESBACH, GUBSER, *Helv.* **11**, 1118). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Enthält lufttrocken 3 H_2O. Zersetzt sich beim Trocknen bei 125°. Löst sich in Nitrobenzol mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe.

α.α'-Bis-[2-benzoyloxy-anthrachinonyl-(1)]-äthylenglykol-dibenzoat $C_{58}H_{34}O_{12} = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)-]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DE DIESBACH, GUBSER, *Helv.* **11**, 1116). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Nimmt an der Luft 12 H_2O auf. 1 g löst sich in 100 cm³ siedendem Nitrobenzol; die Lösung ist violettrot. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe. Unlöslich in Alkalien. [BEGER]

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und an früheren Stellen dieses Handbuchs abgehandelten Carbonsäuren.

Essigsäure-benzoesäure-anhydrid $C_9H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 163). Die von VAN DER HAAR (*R.* **47**, 321, 323, 324) und AUTENRIETH, THOMAE (*B.* **57**, 427) gegen die Existenz dieser Verbindung vorgebrachten Argumente sind nach HURD, DULL (*Am. Soc.* **54** [1932], 3427;

s. a. KREMANN, RÖSLER, *M.* 43, 362) entkräftet. Doch tritt nach diesen Autoren schon bei 24-stdg. Stehen bei Raumtemperatur Disproportionierung ein.

Benzoesäureanhydrid $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 164; E I 88). *B.* Zur Bildung aus Benzoesäure und Acetanhydrid (H 164) vgl. KREMANN, RÖSLER, *M.* 43, 359; AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 430; VAN DER HAAR, *R.* 47, 323, 324; HURD, DULL, *Am. Soc.* 54 [1932], 3427. Aus Natriumbenzoat durch Kochen mit 1—1,2 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 607), durch Stehenlassen oder Stehenlassen und Destillieren des Gemisches mit 1 Mol Acetylchlorid (AU., TH., *B.* 57, 434) sowie durch Erhitzen mit $^1/_3$ Mol Benzotrichlorid auf 160—170° (A. WACKER, D.R.P. 368340; *Frdl.* 14, 251). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzylbenzoat im Rohr auf 340—350° (HURD, BENNETT, *Am. Soc.* 51, 1200, 1201). Bei der Einw. von Triphenylphosphin auf Dibenzoylperoxyd in Benzin in der Kälte (CHALLENGER, WILSON, *Soc.* 1927, 213). Benzoesäureanhydrid entsteht aus Benzoylchlorid (H 164, 165; E I 88): beim Behandeln mit Zinkwolle in Äthylacetat, neben anderen Produkten (ÖSTLING, *C.* 1921 I, 619), bei der Einw. von 1 Mol Natronlauge in Aceton (CAUDRI, *R.* 48, 786) und beim Erhitzen mit $^1/_2$ Mol Acetanhydrid oder Natriumacetat (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 350050; *C.* 1922 IV, 155; *Frdl.* 14, 261; vgl. ZETZSCHE, Mitarb., *Helv.* 9, 181). Neben 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol beim Kochen von Azodibenzoyl (S. 219) mit Dekalin, Tetralin oder Naphthalin (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] 123, 83).

Krystallisationsgeschwindigkeit unter hohem Druck: HASSELBLATT, *Z. anorg. Ch.* 119, 347. F: 42—43° (OLIVIER, BERGER, *R.* 46, 616). Kp_{15}: 205—208° (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 656); Kp_{13}: 205—210° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 430). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 1927, 781. Thermische Analyse des Systems mit Acetamid s. unten. Thermische Analyse des Systems mit Benzamid (Eutektikum bei 37° und 91—92 Mol-% Benzoesäureanhydrid): KREMANN, MAUERMANN, OSWALD, *M.* 43, 337, 339. — Benzoesäureanhydrid explodiert heftig beim Erhitzen mit Silbernitrat (GHEORGHIU, *Ann. scient. Univ. Jassy* 11, 308—309; *C.* 1923 III, 1155). Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante ($\log_e$) der Hydrolyse in 50%igem wäßrigem Aceton bei 40°: $7{,}9\times 10^{-4}$ min^{-1}; Salzsäure beschleunigt die Hydrolyse sehr wenig (OLIVIER, BERGER, *R.* 46, 616). Benzoesäureanhydrid gibt bei $^1/_2$stdg. Kochen mit überschüssigem Methanol fast quantitativ Benzoesäuremethylester und Benzoesäure (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 435). Wird durch Äthylalkohol (vgl. H 165) bei 1-stdg. Kochen vollständig, bei 3-tägigem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur zu 30% in Äthylbenzoat und Benzoesäure übergeführt (AU., TH., *B.* 57, 427, 435). Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante ($\log_e$) der Umsetzung mit Alkohol bei 60°: $7{,}98\times 10^{-4}$ min^{-1} (RULE, PATERSON, *Soc.* 125, 2162). Reagiert mit Phenol bei Raumtemperatur nicht; bei kurzem Kochen entstehen quantitativ Phenylbenzoat und Benzoesäure (AU., TH.). Aus der Temperatur der primären Krystallisation abgeleitete Geschwindigkeit der Reaktion $(C_6H_5\cdot CO)_2O + 2CH_3\cdot CO_2H \rightleftharpoons 2C_6H_5\cdot CO_2H + (CH_3\cdot CO)_2O$ bei 77,5°: KREMANN, RÖSLER, *M.* 43, 359. Gleichgewichtskonstante [Benzoesäure]^2[Acetanhydrid]/[Essigsäure]^2[Benzoesäureanhydrid] bei 77,5°: ca. 6,4 (KR., R.). Beim Leiten der Dämpfe von Acetanhydrid und Benzoesäureanhydrid über Thoriumoxyd bei 300° erhält man Acetophenon (CAMPARDOU, SÉON, *C. r.* 186, 592). Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Reaktion $CH_3\cdot CO\cdot NH_2 + (C_6H_5\cdot CO)_2O \rightleftharpoons 2C_6H_5\cdot CO_2H + CH_3\cdot CN$ bei 98° (aus der Temperatur der primären Krystallisation abgeleitet): KR., Mitarb., *M.* 43, 345. Gibt beim Kochen mit 1,5—2,5 Mol Oxalylchlorid Benzoylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 606). Überschüssiges Benzoesäureanhydrid gibt mit Anthracen und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, zuletzt auf dem Wasserbad, 9-Benzoyl-anthracen und geringe Mengen 9.10-Dibenzoyl-anthracen (COOK, *Soc.* 1926, 1285). Benzoesäureanhydrid liefert bei 16-stdg. Erhitzen mit 1.2.4-Tris-benzamino-buten-(1) (S. 189) auf 150° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr bei 160° 4(bzw. 5)-[β-Amino-äthyl]-2-phenyl-imidazol (VAN DER MERWE, *H.* 177, 307).

$C_{14}H_{10}O_3 + H_2SO_4$. *B.* Aus den Komponenten in Schwefelkohlenstoff (BERGMANN, RADT, *B.* 54, 1654). Nadeln oder Prismen. Schmilzt unscharf bei 70—72°, erstarrt bei 69°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in warmem Petroläther. Wird durch Wasser sofort gespalten.

Verbindung mit Acetamid $C_{14}H_{10}O_3 + C_2H_5ON$. Durch thermische Analyse nachgewiesen (KREMANN, MAUERMANN, OSWALD, *M.* 43, 337). F: 84°. Bildet Eutektika mit Acetamid (bei ca. 68°; 25 Mol-% Benzoesäureanhydrid) und mit Benzoesäureanhydrid (bei ca. 36°; 93 Mol-% Benzoesäureanhydrid).

N-Diäthylbromacetyl-O-benzoyl-isoharnstoff(?) $C_{14}H_{17}O_3N_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)_2$(?). Vgl. N-Diäthylbromacetyl-N'-benzoyl-harnstoff, S. 172.

Benzoyloxyessigsäure, Benzoylglykolsäure $C_9H_8O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 167; E I 88). *B.* Bei der Oxydation von 1.6-Dibenzoyl-mannit mit Permanganat in siedendem Aceton (OHLE, Mitarb., *B.* 62, 2989; BRIGL, GRÜNER, *B.* 65 [1932], 641). Zur Bildung durch Behandlung

von Hippursäure mit Stickoxyden (H 167) vgl. B., G., *B.* **65**, 645. — Krystalle (aus Ligroin). F: 112° (O., Mitarb.; B., G.)[1]. Sehr schwer löslich in Ligroin, leicht in Äther und Chloroform (O., Mitarb.). — Kaliumsalz $KC_9H_7O_4 + {}^1/_2H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). F: 227—228° (O., Mitarb.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Benzoylglykolsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 167). Viscosität bei 20°: Vorländer, Walter, *Ph. Ch.* 118, 14.

Rechtsdrehender α-Benzoyloxy-propionsäuremethylester, l(+)-Benzoylmilchsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von l(—)-Milchsäuremethylester mit überschüssigem Benzoylchlorid (Patterson, Lawson, *Soc.* **1929**, 2049). — Kp_{13}: 145°. Dichten zwischen 16,5° (1,1474) und 98° (1,0703): P., L. $[\alpha]_{546,1}^{15,5}$: +24,64° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 0° und 100°: P., L.

Linksdrehender α-Benzoyloxy-propionsäuremethylester, d(—)-Benzoylmilchsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus d(+)-Milchsäuremethylester und Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur (Freudenberg, Rhino, *B.* **57**, 1553). Bei tropfenweiser Zugabe von Methanol zu d(—)-Benzoylmilchsäurechlorid in Pyridin in der Kälte (F., Markert, *B.* **60**, 2458). — Optisch nicht einheitlich. Kp_{13}: 144—145° (F., Rh.). D^{20}: 1,143; D^{60}: 1,116; D^{80}: 1,094 (F., M.). $[\alpha]_{578}^{20}$: —17,0° (unverdünnt) (F., M.). Rotationsdispersion bei 19°: F., Rh., *B.* **57**, 1556, 1557; bei 20°, 60° und 80°: F., M., *B.* **60**, 2456.

Inakt. α-Benzoyloxy-propionsäuremethylester, Benzoyl-dl-milchsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dl-Milchsäuremethylester und Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur (Freudenberg, Rhino, *B.* **57**, 1552). — Kp_{760}: 275—280°; Kp_{13}: 144—145°.

Rechtsdrehender α-Benzoyloxy-propionsäureäthylester, l(+)-Benzoylmilchsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 12-stdg. Kochen von d(+)-p-Toluolsulfonyl-milchsäureäthylester mit Kaliumbenzoat in absol. Alkohol (Kenyon, Phillips, Turley, *Soc.* **127**, 412). — Kp_{12}: 153°. D_4^{20}: 1,112. $n_{546,1}^{18}$: 1,5006. $[\alpha]_D^{20}$: +24,56° (unverdünnt).

Linksdrehender α-Benzoyloxy-propionsäureäthylester, d(—)-Benzoylmilchsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf d(+)-Milchsäureäthylester in Pyridin bei Zimmertemperatur (Freudenberg, Rhino, *B.* **57**, 1553; vgl. Kenyon, Phillips, Turley, *Soc.* **127**, 412). — Kp_{12}: 150° (F., Rh.); Kp_{10}: 149° (K., Ph., T.). D_4^{20}: 1,114 (K., Ph., T.). n_D^{15}: 1,4973; $n_{546,1}^{15}$: 1,5010 (K., Ph., T.). $[\alpha]_{578}^{19}$: —22,0° (unverdünnt) (F., Rh.); $[\alpha]_D^{20}$: —24,60° (unverdünnt) (K., Ph., T.); $[\alpha]_{578}^{19}$: —7,1° (in Tetrachloräthan; p=4,5) (F., Rh., *B.* **57**, 1556). Rotationsdispersion der reinen Substanz: F., Rh.

Inakt. α-Benzoyloxy-propionsäureäthylester, Benzoyl-dl-milchsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 168). *B.* Aus dl-Milchsäureäthylester und Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur (Freudenberg, Rhino, *B.* **57**, 1552). — Kp_{760}: 282°; Kp_{12}: 150°.

Linksdrehender α-Benzoyloxy-propionsäurepropylester, d(—)-Benzoylmilchsäurepropylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von d(—)-Benzoylmilchsäurechlorid mit Propylalkohol in Pyridin in der Kälte (Freudenberg, Markert, *B.* **60**, 2458). — Optisch nicht einheitlich. Kp_{11-12}: 157—159°.

Linksdrehendes α-Benzoyloxy-propionylchlorid, d(—)-Benzoylmilchsäurechlorid $C_{10}H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Analog der folgenden Verbindung (Freudenberg, Markert, *B.* **60**, 2457). — Nadeln. F: 24°. Kp_{12}: 135—137°. D^{20}: 1,213; D^{40}: 1,199; D^{65}: 1,179 (F., M.). $[\alpha]_{578}^{20}$: —62,7° (unverd.); Rotationsdispersion bei 20°, 40° und 65°: F., M., *B.* **60**, 2456.

Inakt. α-Benzoyloxy-propionylchlorid, Benzoyl-dl-milchsäurechlorid $C_{10}H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus Benzoyl-dl-milchsäure und Thionylchlorid (Helferich, Keiner, *B.* **57**, 1618). — Nadeln. F: 24°. Kp_{17}: 135°.

Linksdrehendes α-Benzoyloxy-propionsäureamid, d(—)-Benzoylmilchsäureamid $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus d(+)-Milchsäureamid und Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur (Freudenberg, Rhino, *B.* **57**, 1553). — F: 116—117°. $[\alpha]_{578}^{19}$: —60,1° (Ameisensäure; p=4,7), —62,2° (p=11,5 und 32). Rotationsdispersion in Ameisensäure: F., Rh.

Inakt. α-Benzoyloxy-propionsäureamid, Benzoyl-dl-milchsäureamid $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 168). *B.* Zur Bildung aus dl-Milchsäureamid und Benzoylchlorid vgl. Freudenberg, Rhino, *B.* **57**, 1553. — Krystalle (aus Benzol). F: 116—117°.

d(—)-Benzoylmilchsäure-dimethylamid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Dimethylamin mit d(—)-Benzoylmilchsäurechlorid in Äther bei —15° (Freudenberg, Markert, *B.* **60**, 2458). — Optisch nicht einheitlich. Krystalle (aus

---

[1]) Der von Aloy, Rabaut (*Bl.* [4] **13**, 458; E I 88) angegebene Schmelzpunkt 79° könnte auf einer Verwechslung mit Glykolsäure beruhen.

Äther). F: 128°. D^{135}: 1,078. $[\alpha]_{578}^{135}$: —37,3° (unverdünnt). Rotationsdispersion bei 135°: F., M., *B.* **60**, 2456.

Benzoyl-dl-milchsäure-dimethylamid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoyl-dl-milchsäurechlorid und Dimethylamin in Äther in der Kälte (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2458). — F: 106°.

d(—)-Benzoylmilchsäure-diäthylamid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog d(—)-Benzoylmilchsäure-dimethylamid (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2458). — Optisch nicht einheitlich. Ölige Flüssigkeit. Kp_2: 157—160°. D^{20}: 1,087; D^{40}: 1,067; D^{60}: 1,050. $[\alpha]_{578}^{20}$: —37,6° (unverdünnt).

Benzoyl-dl-milchsäure-diäthylamid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. Kp_2: 157—160° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2458).

γ-Chlor-α-benzoyloxy-butyronitril $C_{11}H_{10}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus γ-Chlor-α-oxy-butyronitril und Benzoylchlorid in Pyridin + Äther (CRAWFORD, KENYON, *Soc.* **1927**, 400). — Nadeln (aus Petroläther). F: 59°. Kp_{3-4}: 147°.

Akt. α-Benzoyloxy-isocapronsäure-äthylester, Benzoyl-l-leucinsäure-äthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Öl von terpentinartigem Geruch. Kp_{17}: 174—176° (KODAMA, *Soc.* **120**, 220; *C.* **1922** I, 1377; **1924** I, 1173). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam Isocapronsäure-äthylester.

α-Oxy-β-benzoyloxy-propionsäure, β-Benzoyl-glycerinsäure $C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von α-Benzoyl-glycerin mit Brom und Sodalösung bei 30—40° (AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 11; *C.* **1927** II, 249). — Säulen. F: 141—142°.

Benzoesäure-lanocerinsäure-anhydrid $C_{37}H_{64}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_{29}H_{57}(OH)_2$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Phenol bestimmt. — *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der Lanocerinsäure (E II **3**, 271) mit Benzoylchlorid in Toluol (GRASSOW, *Bio. Z.* **148**, 75). — Krystallpulver (aus Aceton). F: 76°. Sehr leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol, in der Wärme löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer in Äther und Petroläther, sehr schwer in Methanol.

l(—)-Benzoyloxybernsteinsäure, l(—)-Benzoyläpfelsäure, Benzoyl-l-äpfelsäure $C_{11}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 169). *B.* Durch Erwärmen von l(—)-Äpfelsäure mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (FREUDENBERG, NOE, *B.* **58**, 2406). — F: 162°. Zeigt in Acetonlösung schwache Linksdrehung.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 169). $Kp_{0,5}$: 152° (FREUDENBERG, NOE, *B.* **58**, 2403). $[\alpha]_{546}^{20}$: —4,34°; $[\alpha]_{546}^{100}$: —10,45° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz: F., N.

Benzoyloxymethylen-bernsteinsäure-diäthylester $C_{16}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 169). Nadeln (aus Alkohol). F: 58—59° (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 47). Kp_{14}: 208—212°.

α-Äthyl-α'-benzoyloxymethylen-bernsteinsäure-diäthylester $C_{18}H_{22}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Äthyl-α'-formyl-bernsteinsäure-diäthylester (E II **3**, 489) und Benzoylchlorid in Pyridin (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 65). — Kp_{14}: 220°.

d(—)-α.α'-Dibenzoyloxy-bernsteinsäure, d(—)-Dibenzoyl-weinsäure, Dibenzoyl-d-weinsäure $C_{18}H_{14}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 170). Zur Bildung aus Dibenzoyl-d-weinsäureanhydrid vgl. ZETZSCHE, HUBACHER, *Helv.* **9**, 293. — Die wasserfreie Säure krystallisiert aus Ligroin in Nadeln vom Schmelzpunkt 138—140°; das Hydrat $C_{18}H_{14}O_8 + H_2O$ bildet Nadeln (aus Benzol), F: 88—90°. $[\alpha]_D^{20}$: —118,5° (wasserfreie Säure in absol. Alkohol; p = 5); $[\alpha]_D^{18}$: —115,8° (Hydrat in absol. Alkohol; p = 2). — Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_{18}H_{12}O_8$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 190°. $[\alpha]_D^{15}$: —151,8° (Wasser; p = 0,8). — Magnesiumsalz $MgC_{18}H_{12}O_8$. Krystalle. Zersetzt sich bei 220°. $[\alpha]_D^{20}$: —104,2° (Wasser; p = 2).

d(+)-Benzoylweinsäure-dimethylester $C_{13}H_{14}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei allmählicher Einw. von Benzoylchlorid auf d(+)-Weinsäuredimethylester in Petroläther und mehrtägigem Kochen (WOOD, NICHOLAS, *Soc.* **1928**, 1694). — Krystalle (aus Benzol). F: 78°. Dichte D_4^t zwischen 22° (1,2780) und 158° (1,1418): W., N. $[\alpha]_D^{20}$: + 3,85° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 22° und 157°: W., N.

d(—)-Dibenzoylweinsäure-dimethylester, Dibenzoyl-d-weinsäure-dimethylester $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 170). Zur Bildung aus Dibenzoyl-d-weinsäure oder Dibenzoyl-d-weinsäureanhydrid und Methanol vgl. ZETZSCHE, HUBACHER, *Helv.* **9**, 295. — Nadeln (aus Äther, Methanol oder Ligroin). 100 g Alkohol lösen bei

15,6° 0,165 g, bei 25° 0,323 g (FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* **1928**, 1773). Dichte D_4^t zwischen 135,4° (1,1428) und 166,2° (1,1171): WOOD, NICHOLAS, *Soc.* **1928**, 1695. $[\alpha]_D^{187}$: —64,2° (unverdünnt) (W., N.); $[\alpha]_D^{18}$: —93,7° (Benzol; p = 4,3) (Z., H.). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 135,4° und 152,5°: W., N. Thermische Analyse des binären Systems mit Dibenzoyl-l-weinsäure-dimethylester s. u. bei Dibenzoyl-traubensäure-dimethylester.

d(+)-Benzoylweinsäure-diäthylester, Monobenzoyl-d-weinsäure-diäthylester $C_{15}H_{18}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 170). Zur Darstellung nach FRANKLAND, MCCRAE, *Soc.* **73**, 311 vgl. WOOD, NICHOLAS, *Soc.* **1928**, 1688. — Krystalle (aus Petroläther). F: 66,2° (korr.). Dichte D_4^t zwischen 28,6° (1,1943) und 192° (1,0424): W., N. $[\alpha]_D^{24}$: +19,13°; $[\alpha]_D^{135}$: +16,68° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 28,6° und 177,6°: W., N., *Soc.* **1928**, 1689, 1700, 1701; W., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 427 T; *C.* **1928** I, 1748.

d(—)-Dibenzoylweinsäure-diäthylester, Dibenzoyl-d-weinsäure-diäthylester $C_{22}H_{22}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 171). F: 63,5° (korr.) (WOOD, NICHOLAS, *Soc.* **1928**, 1689). Dichte D_4^t zwischen 16,3° (1,1988) und 192,9° (1,0477): W., N. $[\alpha]_D^{18}$: —59,30° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 16,9° und 161,4°: W., N.; W., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 427 T; *C.* **1928** I, 1748.

d(—)-Dibenzoylweinsäure-diisobutylester, Dibenzoyl-d-weinsäure-diisobutylester $C_{26}H_{30}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 171). *B.* Man erhitzt d(+)-Weinsäure-diisobutylester mit Benzoylchlorid zunächst auf 140—150°, dann auf 185° (PATTERSON, MOUDGILL, *Pr. roy. Soc. Edinburgh* **39**, 31; *C.* **1920** III, 130). — Kp_3: ca. 240°. D_4^0: 1,1800; $D_4^{17,1}$: 1,1360. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz sowie der Lösungen in Zimtaldehyd und in Äthylenbromid bei Temperaturen von 0° bis 181° bzw. von 0° bis 100°: P., M.

l(+)-Dibenzoylweinsäure-dimethylester, Dibenzoyl-l-weinsäure-dimethylester $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Thermische Analyse des binären Systems mit Dibenzoyl-d-weinsäure-dimethylester s. bei Dibenzoyl-traubensäure-dimethylester.

Dibenzoyl-traubensäure-dimethylester $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 144,5° (FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* **1928**, 1774). 100 g Alkohol lösen bei 15,6° 0,07 g, bei 25° 0,236 g. Thermische Analyse des binären Systems mit Dibenzoyl-d- und l-weinsäure-dimethylester (Eutektikum bei 130,4° und 94,5 Gew.-% Dibenzoyl-d- bzw. l-weinsäuredimethylester): F., C.

Dibenzoyl-traubensäure-diäthylester $C_{22}H_{22}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 105° (FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* **1928**, 1774).

Dibenzoyl-mesoweinsäure $C_{18}H_{14}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Eine von OHLE, Mitarb. (*B.* **62**, 2989) so formulierte Verbindung ist als Benzoylglykolsäure (S. 147) erkannt worden.

γ-[3-Methoxy-phenoxy]-β-benzoyloxy-β-cyan-buttersäure-äthylester $C_{21}H_{21}O_6N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CN) \begin{matrix} CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus β-Oxy-γ-[3-methoxy-phenoxy]-β-cyan-buttersäure-äthylester (E II **6**, 818) und Benzoylchlorid in Pyridin (PFEIFFER, WILLEMS, *B.* **62**, 1246). — Grüngelbes Öl von esterartigem Geruch. Läßt sich unter stark vermindertem Druck unzersetzt destillieren.

2-Benzoyloxy-nonadecan-tricarbonsäure-(1.2.3)-trimethylester, Benzoylagaricinsäure-trimethylester $C_{32}H_{50}O_8 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) \begin{matrix} CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Agaricinsäuretrimethylester (E II **3**, 372) und Benzoylchlorid bei 170° (THOMS, VOGELSANG, *A.* **357** [1907], 158). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 39—40°.

Benzoesäure-dehydrohydantoinsäure-anhydrid $C_{10}H_8O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH{:}N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoesäureanhydrid mit Dehydrohydantoinsäure (E II **3**, 388) auf 220° (BILTZ, KOBEL, *B.* **54**, 1816). In geringer Menge durch Einw. von siedendem Benzoylchlorid auf Dehydrohydantoinsäure (B., K.). — Gelbliche Nädelchen (aus Eisessig). Färbt sich bei 220° braun; F: ca. 252° (korr.; Zers.). Unlöslich in Natronlauge.

α-Allyl-α-[benzoyllactyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{19}H_{22}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \begin{matrix} CH_2 \cdot CH{:}CH_2 \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Benzoylmilchsäurechlorid auf die Natriumverbindung des α-Allyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (HELFERICH, KEINER, *B.* **57**, 1617). — Läßt sich auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillieren.

Benzoesäureester von acyclischen Oxyaminen und Oxyaminocarbonsäuren.

Benzoesäure-[β-amino-äthylester], [β-Amino-äthyl]-benzoat, β-Benzoyloxy-äthylamin $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 172; E I 90). Liefert bei der Einw. auf S-Äthyl-isothioharnstoff in alkoh. Kalilauge und folgenden Benzoylierung in Sodalösung das Tribenzoat des β-Guanidino-äthylalkohols (FROMM, FANTL, FISCH, *J. pr.* [2] **124**, 166). Das Hydrobromid gibt beim Erhitzen mit Cyanamid in absol. Alkohol im Rohr auf 115° [β-Benzoyl-oxy-äthyl]-guanidin (F., F., F.).

[β-Dimethylamino-äthyl]-benzoat, Dimethyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-amin $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (H 173; E I 90). Zur Bildung aus Benzoesäure-[β-chlor-äthyl-ester] und Dimethylamin vgl. LYNN, LOFGREN, *J. am. pharm. Assoc.* **14**, 970—972; *C.* **1926** I, 977. — Zur lokalanästhetischen Wirkung vgl. L., L.; v. BRAUN, BRAUNSDORF, RÄTH, *B.* **55**, 1671.

Trimethyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Benzoylcholin $C_{12}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 173; E I 90). — Chlorid $C_{12}H_{18}O_2N\cdot Cl$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Cholin mit überschüssiger Benzoesäure (LE HEUX, *Pflügers Arch. Physiol.* **190** [1921], 292). Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH und H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1137; Bd. II [1932], S. 331; vgl. auch LE HEUX, *Pflügers Arch. Physiol.* **190**, 293—300; *C.* **1922** I, 103.

[β-Diäthylamino-äthyl]-benzoat, Diäthyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-amin $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ (H 173). Zur Bildung aus Benzoesäure-[β-chlor-äthylester] und Diäthylamin vgl. LYNN, LOFGREN, *J. am. pharm. Assoc.* **14**, 970; *C.* **1926** I, 977. Aus β-Diäthylamino-äthylalkohol und Benzoylchlorid in Benzol unter Eiskühlung (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1534). — Kp_{19}: 156—158° (J., M.). — Zur anästhetischen Wirkung vgl. L., L. — Chloroplatinat $2C_{13}H_{19}O_2N + H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle. F: 161° (J., M.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Triäthyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Triäthylcholinbenzoat $C_{15}H_{25}O_3N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2 Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1147. — Jodid $C_{15}H_{24}O_2N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 134° (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1534). Löslich in Wasser.

[β-Benzoyloxy-äthyl]-tripropyl-ammoniumhydroxyd $C_{18}H_{31}O_3N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)_3\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1147.

Dimethyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-isoamyl-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{27}O_3N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(C_5H_{11})\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1148.

[β-Benzoyloxy-äthyl]-triisoamyl-ammoniumhydroxyd $C_{24}H_{43}O_3N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})_3\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1149.

Methyl-bis-[β-benzoyloxy-äthyl]-amin $C_{19}H_{21}O_4N = (C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH_3$ (H 173). Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1149.

Dimethyl-bis-[β-benzoyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{20}H_{25}O_5N = (C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N(CH_3)_2\cdot OH$ (vgl. H 174). Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1150.

[β-Benzoyloxy-äthyl]-guanidin, [β-Guanidino-äthyl]-benzoat $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoesäure-[β-amino-äthylester]-hydro-bromid mit Cyanamid in absol. Alkohol im Rohr auf 115° (FROMM, FANTL, FISCH, *J. pr.* [2] **124**, 167). — Pikrat $C_{10}H_{13}O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186°.

N-[β-Benzoyloxy-äthyl]-N'-allyl-thioharnstoff $C_{13}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von Benzoesäure-[β-amino-äthylester] mit Allylsenföl in alkoh. Kalilauge (FROMM, FANTL, FISCH, *J. pr.* [2] **124**, 165). — Krystalle (aus Alkohol). F: 92°.

α-[Bis-(β-benzoyloxy-äthyl)-amino]-propionsäure, N.N-Bis-[β-benzoyloxy-äthyl]-dl-alanin $C_{21}H_{23}O_6N = (C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. F: 42—43° (KIPRIANOW, *C.* **1927** I, 2655).

Trimethyl-[β-benzoyloxy-isopropyl]-ammoniumhydroxyd, Benzoat des α-Methyl-cholins $C_{13}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (vgl. E I 90). Letale Dosis für Mäuse: HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **6** [1914/15], 485.

[γ-Methylamino-propyl]-benzoat, Methyl-[γ-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Methyl-bis-[γ-benzoyloxy-propyl]-amin beim Erhitzen von [γ-Brom-propyl]-benzoat mit Methylamin in Benzol auf 100° (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* 54, 690). — Öl. Kp_{10}: 144—145°.

[γ-Dimethylamino-propyl]-benzoat, Dimethyl-[γ-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)_2$ (E I 91). Physiologische Wirkung: v. BRAUN, BRAUNSDORF, RÄTH, *B.* 55, 1667.

Trimethyl-[γ-benzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, γ-Homocholin-benzoat $C_{13}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1151.

Methyl-bis-[γ-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{21}H_{25}O_4N = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt aus [γ-Brom-propyl]-benzoat und Methylamin in Benzol bei 100° (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* 54, 690). — Zähe Flüssigkeit. Kp_6: 268—272°. — $C_{21}H_{25}O_4N + HCl$. Blättchen. F: 137°.

Dimethyl-bis-[γ-benzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{22}H_{29}O_5N = (C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$. — Jodid. Krystalle (aus Alkohol). F: 187° (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* 54, 691).

β-[Methyl-(γ-benzoyloxy-propyl)-amino]-propionsäure-äthylester, {γ-[Methyl-(β-carbäthoxy-äthyl)-amino]-propyl}-benzoat $C_{16}H_{23}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-Methylamino-propionsäure-äthylester mit [γ-Chlor-propyl]-benzoat auf 140—150° (McELVAIN, *Am. Soc.* 46, 1726). — Hydrochlorid $C_{16}H_{23}O_4N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 103—105°. Physiologische Wirkung: McE., *Am. Soc.* 46, 1724.

Trimethyl-[β-benzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, Benzoat des β-Methyl-cholins, β-Homocholin-benzoat $C_{13}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1153.

Triäthyl-[β-benzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{27}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1154.

Tripropyl-[β-benzoyloxy-propyl]-ammoniumhyroxyd $C_{19}H_{33}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1154.

[β-Benzoyloxy-propyl]-triisoamyl-ammoniumhydroxyd $C_{25}H_{45}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1155.

[β'-Chlor-β-amino-isopropyl]-benzoat, γ-Chlor-β-benzoyloxy-propylamin $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von N-Allyl-benzamid in feuchtem Chloroform unter Kühlung, neben [β.γ-Dichlor-propyl]-benzamid (BERGMANN, RADT, BRAND, *B.* 54, 1651). — Liefert bei der Behandlung mit Kalilauge N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-benzamid. — Hydrochlorid $C_{10}H_{12}O_2NCl + HCl$. Nadeln (aus Äther + Eisessig + etwas konz. Salzsäure), sechsseitige Prismen (beim Versetzen der heißen wäßr. Lösung mit konz. Salzsäure). Beide Formen schmelzen bei 191° (korr.). Die Nadeln sind ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; die Prismen sind in kalten Wasser schwerer löslich als die Nadeln; leicht löslich in warmem Wasser, etwas schwerer in warmem Essigester, schwer in Äther und Petroläther. — Pikrat $C_{10}H_{12}O_2NCl + C_6H_3O_7N_3$. F: 181° (unkorr.) (BE., DREYER, R., *B.* 54, 2145).

Trimethyl-[γ-chlor-β-benzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{20}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1156.

Triäthyl-[γ-chlor-β-benzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{26}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1157.

Tripropyl-[γ-chlor-β-benzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{19}H_{32}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1157.

[γ-Chlor-β-benzoyloxy-propyl]-triisoamyl-ammoniumhydroxyd $C_{25}H_{44}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFAN-

KUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1158.

[β'-Brom-β-amino-isopropyl]-benzoat, γ-Brom-β-benzoyloxy-propylamin $C_{10}H_{12}O_2NBr$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht durch Einw. von Brom auf N-Allyl-benzamid in Chloroform unter Kühlung, neben N-[β.γ-Dibrom-propyl]-benzamid (BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* **54**, 2143). — Lagert sich in wäßrig-alkalischer Lösung in N-[γ-Brom-β-oxy-propyl]-benzamid um. — Hydrobromid $C_{10}H_{12}O_2NBr + HBr$. Nadeln (aus Wasser). *F:* 188—189° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Chloroform, Benzol, Essigester, Aceton, Äther und Petroläther.

Bis-hydroxymethylat des [β.β'-Bis-dimethylamino-isopropyl]-benzoats $C_{16}H_{30}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH]_2$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1159.

Benzoat des 3-Dimethylamino-butanols-(1), [γ-Dimethylamino-butyl]-benzoat $C_{13}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Dimethylamino-butylalkohol und Benzoylchlorid in Chloroform (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 177). — $C_{13}H_{19}O_2N + HCl$. Hygroskopische Krystalle (aus Essigester). F: 105°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

Benzoat des 3-Diäthylamino-butanols-(1), [γ-Diäthylamino-butyl]-benzoat $C_{15}H_{23}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 179). — $C_{15}H_{23}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 161°. Wirkt anästhesierend.

Benzoat des 4-Dimethylamino-butanols-(2), Dimethyl-[γ-benzoyloxy-butyl]-amin $C_{13}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MANNICH, HOF, *Ar.* **1927**, 591). — $C_{13}H_{19}O_2N + HCl$. F: 132°. Besitzt geringe anästhesierende Wirkung.

Benzoat des 4-Dimethylamino-pentanols-(2) $C_{14}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. Kp_{11}: 148° (HAGEMANN, *Z. ang. Ch.* **42**, 503; vgl. a. SKITA, KEIL, *B.* **63** [1930], 42).

Benzoat des 1-Dimethylamino-pentanols-(3) $C_{14}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (E I 91). *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 1-Chlor-pentanol-(3)-benzoat mit Dimethylamin in Benzol auf 110—115° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **27**, 555). Aus 1-Dimethylamino-pentanol-(3) und Benzoylchlorid (F., R.-L.). — Kp_{16}: 170°. — $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$. F: 122°. — Pikrat. F: 96°.

Inakt. 1-Dimethylamino-2-benzoyloxy-2-methyl-butan, Benzoat des inakt. 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2), Base des Stovains $C_{14}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (H 175; E I 91). — Hydrochlorid, Stovain, dl-Stovain $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$. Ist ein echtes Racemat und als solches zwischen —10° und 175° stabil (RIBAS, RANCAÑO, *An. Soc. españ.* **26**, 430; *C.* **1929** I, 2058). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: BRUSTIER, *Bl.* [4] **39**, 1533; RIEGEL, BUCHWALD, *Am. Soc.* **51**, 486. Einfluß der Sterilisation auf das p_H der 1%igen wäßr. Lösung: ROY, *J. Pharm. Chim.* [8] **1**, 529—531; *C.* **1925** II, 953. — Physiologisches Verhalten von Stovain: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 333—353; vgl. ferner z. B. EGGLESTON, HATCHER, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **13**, 433; *C.* **1920** I, 22; RÉGNIER, *C. r.* **177**, 558; **189**, 339; RHODE, Mitarb., *Z. exp. Med.* **38**, 506; *C.* **1924** II, 1831; GOLDSCHEIDER, HAHN, *Pflügers Arch. Physiol.* **206**, 322; *C.* **1925** I, 545; KURODA, *Bio. Z.* **181**, 173, 174; HOOPER, *Am. J. Pharm.* **96**, 483; *C.* **1924** II, 2596; HOOPER, BECKER, *Am. J. Physiol.* **68**, 120; *C.* **1925** II, 950. Anwendung von Stovain als Lumbalanästhetikum: COLEMAN, *Brit. med. J.* **1925** I, 548; *C.* **1925** I, 2319. — Toxikologischer Nachweis durch Nitrierung, Reduktion und Kupplung des Diazoniumsalzes mit β-Naphthol: GUERBET, *C. r.* **171**, 41. Stovain ist mit Natriumdiphosphat fällbar (BATTA, GENOT, *J. Pharm. Belg.* **3**, 450; *C.* **1921** IV, 737). Verhalten gegen Alkaloidreagenzien: WARREN, *J. am. pharm. Assoc.* **12**, 512; *C.* **1923** IV, 445; vgl. a. PARRI, *Giorn. Farm. Chim.* **73**, 132; *C.* **1924** II, 1836. Gibt mit Resorcin und konz. Schwefelsäure beim Erwärmen eine grüne bis schwarzgrüne Färbung (EKKERT, *C.* **1929** I, 1592). Gibt mit Reineckes Salz (E II **3**, 117) eine in Nadeln krystallisierende Verbindung (ROSENTHALER, *Ar.* **1927**, 323). Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Alkalixanthogenaten: NAVARRO, *An. Soc. españ.* **24**, 129, 145; *C.* **1926** II, 280. Gibt mit Kalium-tetranitrodiamminkobaltiat in Wasser einen gelben Niederschlag; die Reaktion eignet sich zum mikrochemischen Nachweis (ROSENTHALER, *Schweiz. Apoth.-Ztg.* **61**, 117—125; *C.* **1923** IV, 483, 484).

Benzoat des rechtsdrehenden 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{14}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid, l-Stovain $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2) und Benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, *An. Soc. españ.* **25**, 401; *C.* **1928** I, 1175). Tafeln (aus absol. Alkohol).

F: 186—187°. $[\alpha]_D^{21}$: —8,4° (Wasser; c = 4). Physiologische Wirkung: F., RI.; RÉGNIER, *C. r.* 189, 339.

Benzoat des linksdrehenden 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{14}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid, d-Stovain $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$. *B.* Aus linksdrehendem 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2) und Benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, *An. Soc. españ.* 25, 401; *C.* 1928 I, 1175). Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 186—187°. $[\alpha]_D^{20}$: + 8,4° (Wasser; c = 5). Physiologische Wirkung: F., RI.; RÉGNIER, *C. r.* 189, 339.

Benzoat des Bis-dimethylaminomethyl-äthyl-carbinols, Base des Alypins $C_{16}H_{26}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (H 175; E I 91). — Hydrochlorid $C_{16}H_{26}O_2N_2 + HCl + 2H_2O$, Alypin. F: 168—169° (Zers.) (SEVILLA, *An. Asoc. quím. arg.* 18, 285, 364; 24, 5; *C.* 1926 II, 1258). D^{15}: 1,069 (S.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: RIEGEL, BUCHWALD, *Am. Soc.* 51, 485. Diffusion in lecithinhaltiges und lecithinfreies Gelatinegel, auch in Gegenwart von Natronlauge: YUMIKURA, *Bio. Z.* 157, 359; vgl. a. TRAUBE, Y., *Bio. Z.* 157, 383. Oberflächenspannung in wäßr. Lösung: Y. — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 353; RHODE, Mitarb., *Z. exp. Med.* 38, 506; *C.* 1924 I, 1831; KURODA, *Bio. Z.* 181, 173; HOOPER, *Am. J. Pharm.* 96, 483; *C.* 1924 II, 2596; HOO., BECKER, *C.* 1925 II, 950. — Verhalten gegen Alkaloid-Reagenzien: WARREN, *J. am. pharm. Assoc.* 12, 513; *C.* 1923 IV, 445. Gibt mit Resorcin und konz. Schwefelsäure beim Erwärmen eine grüne bis schwarzgrüne Färbung (EKKERT, *C.* 1929 I, 1592). Gibt mit Reineckes Salz (E II 3, 117) eine in Nadeln krystallisierende Verbindung (ROSENTHALER, *Ar.* 265, 323).

Benzoat des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(3) $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$. *B.* Aus 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(3) und Benzoylchlorid in wenig Chloroform (MANNICH, HOF, *Ar.* 1927, 594). Schuppen (aus Aceton). F: 131°. Wirkt stark anästhesierend.

2-Amino-3-benzoyloxymethyl-3-äthyl-pentan, Benzoat des 3-Amino-2.2-diäthyl-butanols-(1) $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. — $C_{15}H_{23}O_2N + HCl$. *B.* Aus 3-Amino-2.2-diäthyl-butanol-(1) und Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 365). Krystallpulver. F: 168°. Wirkt anästhesierend.

2-Amino-3-benzoyloxymethyl-3-propyl-hexan, Benzoat des 3-Amino-2.2-dipropyl-butanols-(1) $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. — $C_{17}H_{27}O_2N + HCl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 371). Krystallpulver. F: 176°. Löslich in Wasser und Alkohol.

2-Amino-3-benzoyloxymethyl-3-butyl-heptan, Benzoat des 3-Amino-2.2-dibutyl-butanols-(1) $C_{19}H_{31}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. — $C_{19}H_{31}O_2N + HCl$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 379). F: 148°.

β-Oxy-γ-benzoyloxy-propylamin, γ-Amino-propylenglykol-α-benzoat $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (E I 92). *B.* Beim Kochen von N-[γ-Jod-β-oxy-propyl]-benzamid mit Wasser (BERGMANN, *H.* 137, 42). — Das Hydrochlorid gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure bei 0° Glycerin-α-benzoat.

Linksdrehendes β.γ-Dibenzoyloxy-propylamin, linksdrehendes γ-Amino-propylenglykol-dibenzoat $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Spaltung von inakt. β.γ-Dibenzoyloxy-propylamin mit Hilfe von Helicin in verd. Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (BERGMANN, *H.* 137, 41) oder mit Hilfe von Chinasäure in siedendem Wasser (BE., BRAND, DREYER, *B.* 54, 956). — $C_{17}H_{17}O_4N + HCl$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser oder aus siedendem Eisessig + Äther). F: 179° (korr.) (BE., BR., D.; BE.). Zersetzt sich bei ca. 198°. $[\alpha]_D^{19}$: —14,3° (50%iger Alkohol; p = 2,5) (BE., BR., D.). — Chinasaures Salz $C_{17}H_{17}O_4N + C_7H_{12}O_6$. Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —37,8° (Wasser; c = 5). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer in Äther (BE., BR., D.). — Verbindung mit Helicin. Gelbliche Krystalle (aus verd. Methanol). F: 175—176°. $[\alpha]_D$: —46° (in Eisessig) (BE.).

Inakt. β.γ-Dibenzoyloxy-propylamin, inakt. γ-Amino-propylenglykol-dibenzoat $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von 3-Benzamino-2-oxy-1-benzoyloxy-propan mit Phosphorpentachlorid, zuletzt in der Wärme, Versetzen mit Eiswasser und nachfolgenden Erwärmen auf 60° (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* 54, 951). Durch Einw. von Alkohol oder Wasser auf die Verbindung $C_{17}H_{18}O_6NCl_2P$ (S. 168) (BE., BR., *B.* 56, 1282). Beim Erwärmen von 3-Benzamino-1.2-dibenzoyloxy-propan mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (BE., BR., D., *B.* 54, 962). — β.γ-Dibenzoyloxy-propylamin läßt sich mit Hilfe von Helicin oder Chinasäure in die opt.-akt. Formen zerlegen (BERGMANN, *H.* 137, 41; BE., BR., D., *B.* 54, 956). Lagert sich beim Behandeln der Salze mit Sodalösung bei 15—20° oder beim Kochen mit Natriumacetat-Lösung oder mit

Pyridin in 3-Benzamino-2-oxy-1-benzoyloxy-propan um (BE., BR.; BE., BR., D.). Bei der Einw. von Natriumacetat auf das saure oder neutrale Sulfat bildet sich 5-Benzoyloxymethyl-2-phenyl-Δ^2-oxazolin (BE., BR., *B.* **56**, 1282). Das Hydrochlorid liefert bei der Einw. von Natriumnitrit-Lösung in 50%iger Essigsäure bei 0° Glycerin-α.β-dibenzoat (BE., BR., D., *B.* **54**, 955).

Hydrochlorid $C_{17}H_{17}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Eisessig + Äther oder Wasser). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 203° (korr.) (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* **54**, 952). Löst sich bei 33° in ca. 170 Tln. Wasser; sehr leicht löslich in Eisessig und warmem Alkohol. — Saures Sulfat $C_{17}H_{17}O_4N + H_2SO_4$. Prismen (aus Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff). F: ca. 77—78° (BE., BR., *B.* **56**, 1282). — Neutrales Sulfat $2C_{17}H_{17}O_4N + H_2SO_4$. Krystalle. F: 152—153° (korr.) (BE., BR.). — Nitrit $C_{17}H_{17}O_4N + HNO_2$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen auf 70° oder beim Behandeln mit kalter Essigsäure unter Gelbfärbung (BE., BR., D.). Schwer löslich in Wasser. — Nitrat $C_{17}H_{17}O_4N + HNO_3$. Prismen. F: 185° (korr.; Zers.) (BE., BR., D., *B.* **54**, 953). Löst sich bei 26° in 360 Tln. Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{17}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Blätter oder hellgelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 187° (korr.; Zers.) (BE., BR., D.), ca. 192° (unkorr.) bei raschem Erhitzen (BE., BR.). Schwer löslich in kaltem verdünntem Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser. — Oxalat $2C_{17}H_{17}O_4N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). F: ca. 173° (korr.; Zers.) bei raschem Erhitzen (BE., BR., D., *B.* **54**, 953). Löst sich bei 33° in 1170 Tln. Wasser. — Saures d-Tartrat $C_{17}H_{17}O_4N + C_4H_6O_6$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 184° (BE., BR., D.). Leicht löslich in siedendem Wasser und in 50%igem Alkohol, sehr schwer in Äther. — Saures zuckersaures Salz $C_{17}H_{17}O_4N + C_6H_{10}O_8$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 174° unter Braunfärbung (BE., BR., D.). Löslich in Wasser, leicht löslich in 50%igem Alkohol.

Trimethyl-[β.γ-dibenzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, O.O-Dibenzoyl-homoisomuscarin $C_{20}H_{25}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 177). Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1165.

γ-Diäthylamino-propylenglykol-β-methyläther-α-benzoat $C_{15}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Jod-propylenglykol-β-methyläther-α-benzoat mit Diäthylamin im Rohr auf 100° (SCHOELLER, D.R.P. 420447; *C.* **1926** I, 2246; *Frdl.* **15**, 1450). — Bräunliches Öl. Unter vermindertem Druck destillierbar. Löslich in Wasser und Säuren, unlöslich in Alkalien. — Gibt in wäßr. Lösung mit Silbernitrat einen braunen Niederschlag. — Chloroplatinat und Pikrat sind krystallinisch.

Triäthyl-[β.γ-dibenzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{23}H_{31}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1165.

Tripropyl-[β.γ-dibenzoyloxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{26}H_{37}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)_3\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1166.

[β.γ-Dibenzoyloxy-propyl]-triisoamyl-ammoniumhydroxyd $C_{32}H_{49}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})_3\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1167.

γ-Benzylidenamino-propylenglykol-dibenzoat $C_{24}H_{21}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ-Amino-propylenglykol-dibenzoat und Benzaldehyd in essigsaurer Lösung (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* **54**, 954). — Prismen (aus Alkohol). F: ca. 72° bis 73°. — Wird durch wäßrig-alkoholische Salzsäure in die Ausgangsstoffe gespalten.

Inakt. α-Amino-β-benzoyloxy-propionsäure, O-Benzoyl-dl-serin $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Phenyl-$\Delta^2$-oxazolin-carbonsäure-(4) beim Aufbewahren in wäßr. Lösung bei 30° oder schneller in 1n-Salzsäure bei Zimmertemperatur (BERGMANN, MIEKELEY, *H.* **140**, 139). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 149—150°. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Petroläther und Essigester. — Geht bei der Behandlung mit 1n-Natronlauge bei Zimmertemperatur in N-Benzoyl-dl-serin über. — Hydrochlorid $C_{10}H_{11}O_4N + HCl$. Mikroskopische Prismen. F: 185—186° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{11}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 168—169° (unkorr.).

Methylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von gesättigter methylalkoholischer Salzsäure auf O-Benzoyl-dl-serin bei 0° (BERGMANN, Mitarb., *H.* **143**, 116). Durch 1-stdg. Kochen von 2-Phenyl-Δ^2-oxazolin-carbonsäure-(4)-methylester-hydrochlorid mit Wasser (B., Mitarb.). — Bei 12-stdg. Aufbewahren des Hydrochlorids mit 2,5 Mol

1n-Natronlauge bei Zimmertemperatur entsteht N-Benzoyl-dl-serin. Das Hydrochlorid gibt mit starkem wäßrigem Ammoniak N-Benzoyl-dl-serin-amid. — Hydrochlorid $C_{11}H_{13}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 131—132° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Chloroform, sehr schwer in Äther, Essigester und Petroläther.

γ-Amino-β-benzoyloxy-buttersäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Hydrochlorid der 2-Phenyl-Δ^2-oxazolin-essigsäure-(5) durch Aufbewahren der wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur oder besser durch Erwärmen mit 5n-Salzsäure auf 60° (BERGMANN, BRAND, WEINMANN, *H.* **131**, 11). Durch Einw. von überschüssiger verdünnter Salzsäure auf 2-Phenyl-Δ^2-oxazolin-essigsäure-(5)-äthylester oder durch kurzes Kochen von 2-Phenyl-Δ^2-oxazolin-essigsäure-(5)-amid mit 5n-Salzsäure und nachfolgendes Aufbewahren bei 70° (BE., Mitarb., *H.* **143**, 124, 126). — Krystalle. — Liefert bei der Behandlung mit überschüssigem Alkali γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure (BE., BR., W.; BE., Mitarb.). — Hydrochlorid $C_{11}H_{13}O_4N + HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 215° (unkorr.; Zers.) (BE., BR., W., *H.* **131**, 12; BE., Mitarb., *H.* **143**, 127). Leicht löslich in siedendem Wasser, schwerer in Methanol, schwer in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. — Pikrat $C_{11}H_{13}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen oder Nadeln (aus Methanol + Benzol + Petroläther). Zersetzt sich bei 197° (BE., Mitarb., *H.* **143**, 124).

Äthylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — $C_{13}H_{17}O_4N + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther + Petroläther). Zersetzt sich bei ca. 102° (BERGMANN, Mitarb., *H.* **143**, 125). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Geht beim Behandeln mit verd. Ammoniak in γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure-äthylester über.

β.β′-Bis-dimethylamino-α-benzoyloxy-isobuttersäure-äthylester $C_{17}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2$. — $C_{17}H_{26}O_4N_2 + HCl$. *B.* Aus β.β′-Bis-dimethylamino-α-oxy-isobuttersäure-äthylester und Benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, *Bl.* [4] **29**, 415). Prismen (aus Aceton). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton. Wirkt anästhesierend.

γ-Dimethylamino-α-benzoyloxy-α-methyl-buttersäure-äthylester $C_{16}H_{23}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von γ-Dimethylamino-α-oxy-α-methyl-buttersäure-äthylester mit Benzoylchlorid in Benzol (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). — Öl. Kp_9: 180°. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 162°.

γ-Dimethylamino-α-benzoyloxy-α-methyl-butyronitril $C_{14}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (I.G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). — Gelbliches Öl. Kp_9: ca. 180°. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 206°.

γ-Diäthylamino-α-benzoyloxy-α-methyl-buttersäure-methylester $C_{17}H_{25}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). Geruchloses Öl. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle. F: 110°.

γ-Diäthylamino-α-benzoyloxy-α-methyl-buttersäure-äthylester $C_{18}H_{27}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). — Geruchloses Öl. Kp_{10}: 195°.

γ-Diäthylamino-α-benzoyloxy-α-methyl-buttersäure-propylester $C_{19}H_{29}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). — Geruchloses Öl. Kp_{10}: 203°. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 114—116°.

γ-Diäthylamino-α-benzoyloxy-α-methyl-buttersäure-butylester $C_{20}H_{31}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). — Geruchloses Öl. Kp_{12}: 215°. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 112°.

γ-Diäthylamino-α-benzoyloxy-α-methyl-butyramid $C_{16}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). — Geruchloses Öl. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 167°.

β-Benzoyloxy-α-[β-diäthylamino-äthyl]-buttersäure-äthylester $C_{19}H_{29}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (Höchster Farbw., D.R.P. 364038; *C.* **1923** II, 189; *Frdl.* **14**, 1243). — Öl. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 364; vgl. FROMHERZ, *Ar. Pth.* **93**, 64; *C.* **1922** III, 573. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Aceton). F: 130—131° (Höchster Farbw.). Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion.

γ-Dimethylamino-α-benzoyloxy-α.β-dimethyl-buttersäure-äthylester $C_{17}H_{25}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen

(I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). — Geruchlose Flüssigkeit. Kp_8: 182°.

Benzoesäureester von acyclischen Hydroxylamino-oxy-Verbindungen usw.

O.N-Diäthyl-N-[β-benzoyloxy-äthyl]-hydroxylamin, [β-(O.N-Diäthyl-hydroxylamino)-äthyl]-benzoat $C_{13}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von O.N-Diäthyl-N-[β-oxy-äthyl]-hydroxylamin mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1535). — Viscoses Öl. Kp_{10}: 152—153°. Löslich in Benzol, Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in verd. Salzsäure. — Physiologische Wirkung: J., M., *Am. Soc.* **49**, 1539.

[β-Benzoyloxy-äthyl]-quecksilberjodid $C_9H_9O_2IHg = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HgI$ (H 178). Wird von MANCHOT (*A.* **420**, 186) als Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HgI + C_2H_4$ formuliert; vgl. dagegen HOFMANN, LESCHEWSKI, *B.* **56**, 127.

[β-Methoxy-γ-benzoyloxy-propyl]-quecksilberhydroxyd $C_{11}H_{14}O_4Hg = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Quecksilber(II)-acetat auf Allylbenzoat in Methanol in Gegenwart von Eisessig und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriumdicarbonat in Methanol (SCHOELLER, D.R.P. 420447; *C.* **1926** I, 2246; *Frdl.* **15**, 1450). — Physiologisches Verhalten: SCH. — Bromid. Lichtempfindliches Krystallpulver (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien. — Jodid. Gelbliche, lichtempfindliche Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Essigester und in Alkalien.

[DELITZSCH]

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Wasserstoffperoxyd.

Benzoylhydroperoxyd, Benzopersäure, Perbenzoesäure $C_7H_6O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH$ (H 178; E I 93). *B.* Bei der Einw. von Sauerstoff auf Benzaldehyd in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform oder besser Aceton bei niedriger Temperatur am Sonnenlicht (JORISSEN, VAN DER BEEK, *R.* **45**, 246; **46**, 43; **47**, 297, 300; vgl. a. BÄCKSTRÖM, *Medd. Vet.-Akad. Nobelinst.* **6**, Nr. 15, S. 3; *C.* **1927** II, 2434). Bei der Einw. von 30%igem Wasserstoffperoxyd auf Magnesiumbromid-benzoat $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot MgBr$ in Äther (ODDO, BINAGHI, *R. A. L.* [5] **32** II, 352; *G.* **54**, 199). Beim Behandeln von Benzoylchlorid in Alkohol + Äther mit 1 Mol Natriumperoxyd in Wasser (BERGMANN, WITTE, D.R.P. 409779; *C.* **1925** I, 1911; *Frdl.* **14**, 445) oder mit Wasserstoffperoxyd und verd. Natronlauge bei —5° (BERGEL, WIDMANN, *A.* **467**, 86; vgl. a. BERGMANN, WITTE, D.R.P. 409779). — Bei der Darstellung aus Dibenzoylperoxyd und Natriumäthylat-Lösung (H 178; E I 93; vgl. a. KÖTZ, STECHE, *J. pr.* [2] **107**, 203; HIBBERT, BURT, *Am. Soc.* **47**, 2241) verwendet man als Lösungsmittel vorteilhaft Benzol (WIELAND, BERGEL, *A.* **446**, 28). Darstellung aus Dibenzoylperoxyd und Natriummethylat-Lösung in Chloroform: BRAUN, *Org. Synth.* **13** [1933], 86, 111.

Eine bei 0° über Natriumsulfat sorgfältig getrocknete Lösung von Benzopersäure in Chloroform ist im Licht bei Zimmertemperatur tagelang ohne merkliche Zersetzung haltbar (HIBBERT, BURT, *Am. Soc.* **47**, 2242). Geschwindigkeit der Oxydation einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Benzopersäure in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen: BÖESEKEN, BLUMBERGER, *R.* **44**, 92. Kinetik der Oxydation von Benzaldehyd zu Benzoesäure durch Benzopersäure: BÄCKSTRÖM, *Medd. Vet.-Akad. Nobelinst.* **6**, Nr. 15, S. 10; *C.* **1927** II, 2434. Beim Behandeln von Benzylidenanilin mit Benzopersäure in Äther unter Kühlung entstehen Benzaldehyd und Nitrosobenzol (BERGMANN, ULPTS, WITTE, *B.* **56**, 682). Bei der Einw. von Benzopersäure auf Benzaldehyd-phenylhydrazon in Äther bildet sich Benzaldehyd-phenylhydrazonoxyd (Syst. Nr. 1958) (BE., U., WI.). Benzophenon-phenylhydrazon wird durch Benzopersäure in Äther in Benzophenon übergeführt (BE., U., WI.).

Neutrales Natriumsalz $NaC_7H_5O_3$ (H 178). Die Zersetzung an der Luft wird durch verschiedene Stoffe, wie Harnstoff, Chinin, Hexamethylentetramin, Kupfersulfat oder Natriumcinnamat beschleunigt (GELARIE, GREENBAUM, *Am. J. Pharm.* **98**, 165, 166; *C.* **1926** I, 3399).

Acetyl-benzoyl-peroxyd, Benzozon $C_9H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 179; E I 93). Zeigt Triboluminescenz (FICHTER, ERLENMEYER, *Helv.* **9**, 146). Ist mit Wasserdampf ohne wesentliche Zersetzung flüchtig (F., E.). — Liefert beim Erhitzen in einer Stahlbombe Toluol, Benzol, Diphenyl, Äthan und Kohlendioxyd (F., E.). — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 367.

Dibenzoylperoxyd, Benzoylperoxyd $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 179; E I 93). Technische Darstellung aus Benzoylchlorid und Natriumperoxyd: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 179. —

Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1552 kcal/Mol (ANONYMUS, *Jber. chem.-tech. Reichsanst.* 4 [1924/25], 92), 1553,4 kcal/Mol (ROTH in *Landolt-Börnst.* H, 1598; vgl. a. ROTH, LASSÉ, *Z. El. Ch.* **30**, 609 Anm.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **1927**, 781. Dibenzoylperoxyd setzt die Entzündungstemperatur von m-Xylol, Äthylalkohol und Butylalkohol in Luft herab (MARDLES, *Soc.* **1928**, 879).

Dibenzoylperoxyd ist in trockenem Zustand leicht entzündlich, ziemlich schlagempfindlich, aber nicht brisant, in feuchtem Zustand unempfindlich gegen mechanische Beanspruchung (FARMER, *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 85T; *C.* **1921** III, 308; ANONYMUS, *Jber. chem.-tech. Reichsanst.* 4 [1924/25], 72). Liefert bei der thermischen Zersetzung Diphenyl und Kohlendioxyd neben Benzoesäure, Terphenyl, Benzol und anderen Produkten (FICHTER, FRITSCH, *Helv.* **6**, 336; FI., ERLENMEYER, *Helv.* **9**, 151; DIETRICH, *Helv.* 8, 150; GELISSEN, HERMANS, *B.* **58**, 289; REIJNHART, *R.* **46**, 68). Die Ausbeute an Benzoesäure bei dieser Reaktion wird durch Vermischung des Dibenzoylperoxyds mit feinstem Carborundumpulver vermehrt (ERLENMEYER, *Helv.* **10**, 623). Die gasförmigen Reaktionsprodukte enthalten bei Ausführung der Reaktion in einem mit Luft gefüllten Rohr Kohlenoxyd, bei Ausschluß von Sauerstoff ungesättigte Kohlenwasserstoffe (E., *Helv.* **10**, 625). Wird durch Platinschwarz in Aceton nur in Gegenwart von dehydrierbaren Verbindungen (Methanol, Alkohol, Oxalsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Glykolsäure, Hydrazobenzol) zersetzt (WIELAND, FISCHER, *B.* **59**, 1183). Geschwindigkeit der Dehydrierung von Hydrochinon durch Dibenzoylperoxyd in Äther in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren (Palladiumschwarz, Tierkohle): WIELAND, *B.* **54**, 2370.

Dibenzoylperoxyd liefert beim Erhitzen mit Jod in Gegenwart von Quarzpulver auf 100° bis 110° Jodbenzol, Benzoesäure und Diphenyl neben harzigen Produkten (WIELAND, FISCHER, *A.* **446**, 76; vgl. a. ERLENMEYER, *Helv.* **9**, 820; **10**, 625; REIJNHART, *R.* **46**, 70). Die Zersetzung von Dibenzoylperoxyd wird durch Phosphoroxychlorid bei 100° nicht beeinflußt; beim Erhitzen mit Phosphoroxybromid im Stickstoffstrom auf 192° entstehen Brombenzol, Benzoesäure und Kohlendioxyd (REIJ., *R.* **46**, 65). Unverdünntes Dibenzoylperoxyd wird durch Phosphorpentachlorid bei ca. 100° explosionsartig zersetzt; bei vorsichtigem Erwärmen geringer Mengen im Stickstoffstrom auf 96—98° bilden sich Chlorbenzol, Benzoylchlorid und Kohlendioxyd (REIJ., *R.* **46**, 63). Bei 4-stdg. Kochen von Dibenzoylperoxyd mit 1 Mol Phosphorpentachlorid in Petroläther (Kp: 80—100°) erhält man Kohlendioxyd, Benzoylchlorid und hochsiedende Produkte (REIJ., *R.* **46**, 63). Dibenzoylperoxyd wird durch Antimonpentachlorid in Petroläther im Stickstoffstrom schon bei ca. 10° vollständig in Phenylbenzoat und Kohlendioxyd übergeführt (REIJ., *R.* **46**, 62).

Dibenzoylperoxyd wird in neutraler und saurer Lösung äußerst langsam, in alkal. Lösung schneller hydrolysiert; bei Einw. der äquimolekularen Menge Natronlauge auf die Lösung in 70%igem Alkohol entstehen quantitativ Natriumbenzoat und Benzopersäure (GELISSEN, HERMANS, *B.* **58**, 2398 Anm. 11; **59**, 67). Die Reaktion mit Ammoniak in wäßr. Aceton ergibt außer Ammoniumbenzoat (vgl. H 180; E I 93) Benzamid (GE., HE., *B.* **59**, 68; vgl. a. FARMER, *J. Soc. chem. Ind.* **40** [1921], 85 T). Reagiert mit Natriumjodid (vgl. H 180; E I 93) in trockenem Aceton unter momentaner Abscheidung der theoretischen Menge Jod und Bildung von Natriumbenzoat (GE., HE., *B.* **59**, 66). Analog verläuft die Reaktion mit Magnesiumbromid oder Magnesiumjodid in Äther + Benzol; bei Einw. von Magnesiumjodid in Gegenwart von Magnesium in Äther + Benzol und nachfolgender Hydrolyse entsteht Benzoin (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **50**, 2768).

Dibenzoylperoxyd gibt beim Kochen mit Chloroform ω.ω.ω-Trichlor-p-toluylsäure, Benzol, Kohlendioxyd, Phosgen, Spuren von Hexachloräthan und wenig Diphenyl (BÖESEKEN, GELISSEN, *R.* **43**, 870). Beim Behandeln mit Chloroform in Gegenwart von Aluminiumchlorid bilden sich bei —6° Benzoylchlorid, Benzoesäure, Phosgen und wenig Benzol; daneben erhält man bei 50° Benzophenon, bei 55° Phenylbenzoat und harzige Produkte (REIJNHART, *R.* **46**, 72, 73, 74). Beim Kochen von Dibenzoylperoxyd mit überschüssigem Tetrachlorkohlenstoff bilden sich ω.ω.ω-Trichlor-p-toluylsäure und geringe Mengen ω.ω.ω-Trichlor-o-toluylsäure neben Hexachloräthan, Chlorbenzol, Phosgen, Kohlendioxyd und anderen Produkten (BÖE., GE., *R.* **43**, 869; GE., D.R.P. 480362; *C.* **1929** II, 2832; *Frdl.* **16**, 373; vgl. GE., HERMANS, *B.* **58**, 286 Anm. 7). Gibt beim Kochen mit α.α-Dichlor-äthylen 4-[α-Chlor-vinyl]-benzoesäure (GE., D.R.P. 480362; *C.* **1929** II, 2831; *Frdl.* **16**, 373). Beim Erhitzen mit Tetrachloräthylen auf 110—115° entstehen hauptsächlich α.β.β-Trichlor-styrol und Chlorbenzol (REIJ., *R.* **46**, 75). Dibenzoylperoxyd reagiert mit Cyclohexan bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad unter Bildung von Phenylcyclohexan, Benzoesäure, 4-Phenyl-benzoesäure, Benzol und Kohlendioxyd (GE., HE., *B.* **59**, 664). Liefert bei längerem Kochen mit Benzol (vgl. H 180) Diphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Benzoesäure, Phenylbenzoat, Kohlendioxyd und harzige Produkte (GE., HE., *B.* **58**, 290; vgl. a. GE., VAN ROON, *R.* **43**, 365; RIUS, *Helv.* **8**, 354). Gibt bei der Umsetzung mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid je nach der Temperatur wechselnde Mengen Diphenyl, Terphenyl, Benzoesäure, Phenylbenzoat, Benzoylchlorid, Kohlendioxyd und harzige Produkte, in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid je nach den Bedingungen wechselnde Mengen Diphenyl, Benzoesäure, Phenylbenzoat, Kohlendioxyd und eisenhaltige Komplexverbindungen (GELISSEN,

HERMANS, *B.* 58, 480; BÖESEKEN, REIJNHART, *Versl. Akad. Amsterdam* 34, 1100, 1101; *C.* 1926 I, 2196; REIJ., *R.* 46, 58, 60), in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid bei 0° Benzoesäure und Phenylbenzoat, in Gegenwart von Antimonpentachlorid bei 0° Benzophenon, Kohlendioxyd, Sauerstoff und Chlorwasserstoff (BÖE., REIJ.). Bei längerem Erwärmen von Dibenzoylperoxyd mit überschüssigem Toluol auf dem Wasserbad bilden sich entgegen der Angabe von LIPPMANN (*M.* 7, 524; vgl. H 180) 4-Methyl-diphenyl, 2-Methyl-diphenyl und Benzoesäure; analog verläuft die Einw. von m-Xylol (DIETRICH, *Helv.* 8, 153; vgl. a. GELISSEN, HERMANS, *B.* 58, 476). Dibenzoylperoxyd gibt beim Erwärmen mit Diphenyl auf dem Wasserbad Terphenyl, Quaterphenyl, Benzol, wenig Phenylbenzoat und harzige Produkte (GE., HE., *B.* 58, 293, 764).

Dibenzoylperoxyd reagiert mit siedendem absolutem Äthylalkohol unter Bildung von Acetaldehyd, Benzol, Äthylbenzoat und Kohlendioxyd; bei längerem Erwärmen mit Isobutylalkohol auf dem Wasserbad entstehen Benzol, Isobutyraldehyd, Isobutylbenzoat, ein Gemisch von 2- und 4-Isobutyloxy-benzoesäure, wenig Isobutylsalicylat, 4-Phenyl-benzoesäure und Kohlendioxyd (GELISSEN, HERMANS, *B.* 58, 768). Zur Reaktion mit Formaldehyd und konz. Schwefelsäure (GOLODETZ, *Ch. Z.* 32, 245; vgl. H 180) vgl. GE., *R.* 41, 224. Dibenzoylperoxyd liefert beim Erwärmen mit Eisessig Benzol, Phenylacetat, Benzoesäure, Acetylsalicylsäure, wenig 4-Phenylbenzoesäure und harzige Produkte (GE., HE., *B.* 58, 771). Gibt bei der Einw. von Diäthylamin in Äther N.N-Diäthyl-O-benzoyl-hydroxylamin; reagiert analog mit anderen sekundären Aminen (GAMBARJAN, *B.* 58, 1777; GAM., CIALTICIAN, *B.* 60, 391). Beim Kochen mit Anilin erhält man Azobenzol, Anilinschwarz und Benzoesäure (DIETRICH, *Helv.* 8, 152). Reagiert mit siedendem Pyridin unter Bildung von 2- und 4-Phenyl-pyridin, 4-p-Diphenylyl-pyridin (?) (Syst. Nr. 3090), 4-Phenyl-benzoesäure, Benzoesäure, Benzol und Kohlendioxyd (OVERHOFF, TILMAN, *R.* 48, 994).

Beim Behandeln mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther bei 0° bis —5° entstehen Phenylbenzoat und Benzoesäure, bei Anwendung von 2 Mol Phenylmagnesiumbromid außerdem Triphenylcarbinol und Phenol (GILMAN, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2818). Gibt mit Triphenylphosphin in Petroläther Triphenylphosphinoxyd und Benzoesäureanhydrid (CHALLENGER, WILSON, *Soc.* 1927, 213). Mit Triphenylstibin in Petroläther erhält man Triphenylstibindibenzoat (Syst. Nr. 2331); analog bildet sich bei der Umsetzung mit Triphenylwismut in siedendem Petroläther Triphenylwismutdibenzoat (Syst. Nr. 2332) (CH., W., *Soc.* 1927, 212).

Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd II [Berlin-Leipzig 1932], S. 367.

Herstellung von Dibenzoylperoxyd in fein verteilter Form zur Anwendung als Bleichmittel: Ver. Fabr. van chem. Producten, D.R.P. 411105; *Frdl.* 14, 1489; Internat. Oxygenium Maatschappij „Novadel", KRÖBER, D.R.P. 441808; *C.* 1927 II, 505; *Frdl.* 15, 265; Ölwerke NOURY & VAN DER LANDE, KRÖBER, D.R.P. 461371; *Frdl.* 16, 346. — Dibenzoylperoxyd gibt mit 4.4'-Diamino-diphenylamin in schwach saurer Lösung noch bei großer Verdünnung eine grünblaue Färbung; die Reaktion eignet sich zum Nachweis von als Bleichmittel zugesetztem Dibenzoylperoxyd in Mehl (ROTHENFUSSER, *Ch. Z.* 49, 286; *C.* 1925 I, 2418). Gehaltsbestimmung durch Umsetzung mit Natriumäthylat-Lösung und jodometrische Titration der gebildeten Benzopersäure: HIBBERT, BURT, *Am. Soc.* 47, 2241.

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und anorganischen Säuren.

Benzoylschwefelsäure $C_7H_6O_5S = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot SO_3H$ (E I 94). *B.* Beim Aufbewahren der Verbindung von Benzoylchlorid mit Schwefelsäure (S. 162) (ELLIOTT, Mitarb., *Soc.* 1926, 1220, 1227). — Gibt beim Erhitzen auf 100° hauptsächlich 2-Sulfo-benzoesäure und geringere Mengen 3-Sulfo-benzoesäure; Geschwindigkeit dieser Reaktion: E., Mitarb. — Verbindung mit Benzoylchlorid. Vgl. die Verbindung $C_{14}H_{11}O_6ClS$, S. 162.

Benzoesäure-chlorid, Benzoylchlorid $C_7H_5OCl = C_6H_5 \cdot COCl$ (H 182; E I 94).

Bildung und Darstellung.

Zur Bildung durch Einw. von Phosgen auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (H 182) vgl. WILSON, FULLER, *J. ind. eng. Chem.* 14, 407; *C.* 1922 III, 497. Benzoylchlorid entsteht aus Benzotrichlorid (vgl. H 182) beim Erwärmen mit 1 Mol Wasser in Gegenwart geringer Mengen Eisen(III)-chlorid auf 100° (BASF, D.R.P. 331696; *C.* 1921 II, 558; *Frdl.* 13, 272), beim Erhitzen mit 95%igem Alkohol in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid auf 130—140° (neben Äthylchlorid) (Verein f. chem. u. metallurg. Produktion in Aussig, D.R.P. 472422; *C.* 1929 I, 2823; *Frdl.* 16, 419) und beim Erhitzen mit Chloressigsäure in Gegenwart von Zinkchlorid auf 80—90° (RABCEWICZ-ZUBKOWSKI, *Roczniki Chem.* 9, 526; *C.* 1929 II, 2767). Aus Benzaldehyd beim Kochen mit überschüssigem Sulfurylchlorid (DURRANS, *Soc.* 121, 45) und beim Behandeln mit Äthylhypochlorit in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (GOLDSCHMIDT, ENDRES, DIRSCH, *B.* 58, 576). Neben N-Pyridiniumsulfonsäure (Syst. Nr. 3051) bei der Einw. von Sulfurylchlorid und Pyridin auf

Benzoesäure in Chloroform (BAUMGARTEN, *B.* **60**, 1178). Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von Benzoesäure mit Phosphortrichlorid (ANSCHÜTZ, *A.* **439**, 271 Anm. 2; vgl. H 182). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzoesäure mit 1 Mol Phenoxydichlorphosphin auf 90° (A., *A.* **439**, 274). Bei der Einw. von Siliciumtetrachlorid auf Benzoesäure in Benzol bei 50° (MONTONNA, *Am. Soc.* **49**, 2115; vgl. TAURKE, *B.* **38** [1905], 1670). Bei der Einw. von Äthyl-[α.β-dichlor-β-brom-vinyl]-äther auf Benzoesäure (SMITH, *Soc.* **1927**, 1101). Beim Kochen von Benzoesäure, Natriumbenzoat oder Benzoesäureanhydrid mit überschüssigem Oxalylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 604, 605, 606). Aus je 1 Mol Dibenzoylperoxyd und Phosphorpentachlorid beim Kochen in Petroläther (Kp: 80—100°) oder beim Erwärmen kleiner Mengen im Stickstoffstrom auf 96—98° ohne Lösungsmittel (REIJNHART, *R.* **46**, 63).

Darst. Man erwärmt 40 g Benzoesäure am Rückflußkühler mit 100 cm³ Thionylchlorid auf 80°, bis die Gasentwicklung beendet ist, destilliert das überschüssige Thionylchlorid am Wasserbad ab und fraktioniert, zweckmäßig im Vakuum (GATTERMANN-WIELAND, Die Praxis des organischen Chemikers, 32. Aufl. [Berlin 1947], S. 115). Benzoylchlorid des Handels kann gereinigt werden, indem man 300 cm³, gelöst in 200 cm³ Benzol, zweimal mit je 100 cm³ 5%iger $NaHCO_3$-Lösung wäscht; die Benzolschicht wird über Calciumchlorid getrocknet und destilliert (OAKWOOD, WEISGERBER, *Org. Synth.* **24** [1944], 15).

Physikalische Eigenschaften.

Siedepunkte zwischen 9 mm (71°) und 35,5 mm Druck (122°): HOPE, RILEY, *Soc.* **121**, 2513. Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2119. Lichtstreuung in flüssigem Benzoylchlorid: BANERJEE, *Indian J. Phys.* **2**, 57; *C.* **1928** I, 1838. Raman-Effekt: DADIEU, KOHLRAUSCH, *M.* **53/54**, 289; *B.* **63** [1930], 256. Dielektrizitätskonstante von flüssigem Benzoylchlorid bei 0° (29,2) und bei 20° (22,9) und von festem Benzoylchlorid zwischen —5° und —45° für Wellenlängen von 1—960 km: ERRERA, *J. Phys. Rad.* [6] **5**, 309, 310; *C.* **1925** I, 1390. Elektrische Leitfähigkeit: KAILAN, *M.* **53/54**, 160. Magnetische Doppelbrechung: SZIVESSY, *Z. Phys.* **18**, 103; *C.* **1924** I, 2567. — Adsorption des Dampfes an Tierkohle: ALEXEJEWSKI, Ж. **55**, 417; *C.* **1925** II, 642.

Chemisches Verhalten.

Benzoylchlorid färbt sich bei der Einw. von Radiumstrahlen gelb unter Bildung von geringen Mengen Benzoesäure (KAILAN, *M.* **53/54**, 159). Zerfällt beim Leiten des Dampfes über fein verteiltes Nickel bei 420° in Chlorbenzol, Kohlenoxyd und geringe Mengen Benzil, Benzol, Kohlendioxyd und Wasserstoff (MAILHE, *C. r.* **180**, 1112).

Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Wasserstoffperoxyd und Natronlauge bei —5° entsteht je nach den Bedingungen Dibenzoylperoxyd (v. PECHMANN, VANINO, *B.* **27** [1894], 1511) oder Benzopersäure (BERGEL, WIDMANN, *A.* **467**, 86; vgl. a. BERGMANN, WITTE, D.R.P. 409779; *C.* **1925** I, 1911; *Frdl.* **14**, 445) als Hauptprodukt. Benzoylchlorid gibt bei der Hydrierung (H 183; E I 95) in Gegenwart von Platinoxyd bei 225° und 140 mm Druck oder von Nickel bei 300° und 50—300 mm Druck vorwiegend Benzaldehyd; bei Atmosphärendruck bilden sich Benzol, Toluol, Benzoesäure und wenig Benzaldehyd (GRIGNARD, MINGASSON, *C. r.* **185**, 1174, 1175). Zur Überführung in Benzaldehyd durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel in siedendem Xylol vgl. noch SCHLIEWIENSKY, *Z. ang. Ch.* **35**, 483; ROSENMUND, *Z. ang. Ch.* **35**, 483; D.R.P. 333154; *C.* **1921** II, 737; *Frdl.* **13**, 263. Einfluß verschiedener Zusätze auf die Ausbeute an Benzaldehyd bei der Hydrierung in Gegenwart von fein verteiltem Palladium in siedendem Xylol: RO., ZETZSCHE, *B.* **54**, 434. Die Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Xylol ergibt Dibenzyl, Toluol, Benzylbenzoat und Benzoesäure; bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel, besonders bei Zusatz von Xanthon, wird die Bildung von Benzylbenzoat begünstigt, während bei Zusatz von Chinolin zur siedenden Lösung in Xylol Benzylalkohol, Dibenzyläther und Benzaldehyd entstehen (RO., ZETZSCHE, *B.* **54**, 639, 642). Einfluß des Reinheitsgrades der angewandten Lösungsmittel auf den Verlauf der Hydrierung in Gegenwart von Palladium: ZETZSCHE, ARND, *Helv.* **8**, 593; **9**, 173. Als Lösungsmittel lassen sich auch Tetralin, Dekalin, Anisol und Terpentinöl anwenden; bei Verwendung von Nitrobenzol erhält man neben Benzaldehyd und Benzylbenzoat Benzoyl-diphenylamin und etwas Benzanilid (ZETZSCHE, Mitarb., *Helv.* **9**, 179, 180).

Benzoylchlorid gibt bei der Einw. von Zinkwolle in Äthylacetat Benzoesäureanhydrid und andere Produkte (ÖSTLING, *C.* **1921** I, 619; vgl. NORRIS, FRANKLIN, *Am.* **29**, 141; *C.* **1903** I, 715). Einw. von Zink in Äther s. S. 161. Bei der Einw. von Aluminium auf Benzoylchlorid in Äther entsteht ein hellgelbes, amorphes Produkt, das bei längerem Erwärmen mit Natronlauge unter Bildung von Natriumbenzoat in Lösung geht (KAUFMANN, FUCHS, *Ar.* **1924**, 125).

Analog der Einw. von Chlor in Gegenwart von Jod (H 183) verläuft auch die Chlorierung in Gegenwart von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid bei ca. 35°; man erhält bei Anwendung von 1 Mol Chlor hauptsächlich Monochlorbenzoylchloride, wenig Dichlorbenzoylchloride und geringe Mengen harziger Produkte; bei Anwendung von 1,6 Mol Chlor treten mehr Dichlorbenzoylchloride auf; die Monochlorderivate enthalten ca. 80—85% 3-Chlor-, ca. 15—20% 2-Chlor-

und 0,7—2% 4-Chlor-benzoylchlorid; die Dichlorderivate bestehen aus ca. 70% 2.5-, ca. 23% 2.3- und ca. 7% 3.4-Dichlor-benzoylchlorid (HOPE, RILEY, *Soc.* **121**, 2515; **123**, 2471, 2475). Benzoylchlorid wird durch Stickstoffpentoxyd in Gegenwart von Phosphorpentoxyd in Tetrachlorkohlenstoff bei —10° zu 3-Nitro-benzoylchlorid und sehr wenig 4-Nitro-benzoylchlorid nitriert (COOPER, INGOLD, *Soc.* **1927**, 839).

Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante ($\log_e$) der Hydrolyse durch wäßr. Aceton (50 Vol.-%) bei 0°: $2{,}6\times10^{-2}$ min^{-1}; Schwefelsäure ist ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit (BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 525, 618). Benzoylchlorid gibt beim Behandeln mit $^1/_2$ Mol Natronlauge in Aceton Benzoesäureanhydrid (CAUDRI, *R.* **48**, 786). Geschwindigkeit der Umsetzung von Benzoylchlorid mit Kaliumjodid in Aceton bei 0°: CONANT, KIRNER, *Am. Soc.* **46**, 251; Co., KI., HUSSEY, *Am. Soc.* **47**, 489. Bei der Einw. von 1 Mol Kaliumsulfid auf 2 Mol Benzoylchlorid in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur erhält man Benzyliden-bis-thiobenzoat (S. 289), Dibenzoyldisulfid und geringe Mengen Dibenzoylsulfid, Thiobenzoesäure, Benzoesäure und Äthylbenzoat (BERGMANN, *B.* **58**, 981). Beim Erwärmen mit Magnesiumbromid-hydrosulfid MgBr·SH in trockenem Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis entstehen Thiobenzoesäure, Dibenzoyldisulfid und Benzoesäure (MINGOIA, *G.* **55**, 717); analog verläuft die Reaktion mit Magnesiumbromid-hydroselenid (M., *G.* **56**, 838). Reagiert mit flüssigem Schwefelwasserstoff unter Bildung einer gelben bis roten Flüssigkeit (BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* **51**, 1455). Benzoylchlorid gibt mit H_2S_2, H_2S_3 oder einem Gemisch von Hydropersulfiden in Gegenwart von etwas Zinkchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur Dibenzoyldisulfid (BLOCH, BERGMANN, *B.* **53**, 963, 969). Liefert beim Erhitzen mit Dischwefeldichlorid in Gegenwart von amalgamiertem Aluminium auf 110°, Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und Behandeln mit Natronlauge Thianthren-dicarbonsäure-(2.6) (Syst. Nr. 2875) (RÂY, *Soc.* **119**, 1960, 1966). Benzoylchlorid gibt mit wasserfreier Schwefelsäure in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff eine Verbindung $C_7H_5OCl + H_2SO_4$ (S. 162) (BERGMANN, RADT, *B.* **54**, 1653; ELLIOTT, Mitarb., *Soc.* **1926**, 1220, 1227). Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von Nitrosylschwefelsäure mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluß bildet sich eine Verbindung $C_{14}H_{11}O_6ClS$ (S. 162) (E., Mitarb., *Soc.* **1926**, 1220, 1225).

Die Additionsverbindung von Benzoylchlorid mit Aluminiumchlorid liefert mit Äthylen in Schwefelkohlenstoff Vinylphenylketon (NORRIS, COUCH, *Am. Soc.* **42**, 2331). Die zu Benzophenon führende Umsetzung mit Benzol (H 184; vgl. E I 95) erfolgt auch in Gegenwart von Aluminiumpulver (durch Erhitzen im Wasserstoffstrom aktiviert) (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 104, 109; *C.* **1928** I, 2371) oder von Zirkon(IV)-chlorid (KRISHNAMURTI, *C.* **1929** I, 2156); in Gegenwart von Chrompulver entsteht je nach den angewandten Mengenverhältnissen Benzophenon oder Triphenylcarbinol (CHAKRABARTY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 514, 516, 517; *C.* **1929** I, 501). Die Umsetzung mit Alkoholen, Phenolen und Mercaptanen zu den entsprechenden Benzoesäureestern (H 185) erfolgt besonders leicht in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid (BLOCH, BERGMANN, *B.* **53**, 962 Anm. 2). Monomolekulare Geschwindigkeitskonstante ($\log_e$) der Reaktion mit Methanol bei 15°: 5×10^{-2} min^{-1} (OTT, *B.* **55**, 2115, 2122); mit Isopropylalkohol bei 25°: $3{,}65\times10^{-3}$ min^{-1} (N., GREGORY, *Am. Soc.* **50**, 1814). Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenol, Halogenphenolen, Nitrophenolen und Kresolen bei verschiedenen Temperaturen: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* **9**, 730. Benzoylchlorid setzt sich mit Äther in Gegenwart von Zink unter Bildung von Äthylbenzoat und Äthylchlorid um (KAUFMANN, FUCHS, *Ar.* **1924**, 122; VARVOGLIS, *B.* **70** [1937], 2393); daneben erhält man nach KAUFMANN, FUCHS eine Verbindung $C_{16}H_{12}O$ (S. 162), während VARVOGLIS die Bildung erheblicher Mengen Benzoesäure feststellte. Äthylbenzoat entsteht quantitativ bei der Umsetzung von Benzoylchlorid und Äther in Gegenwart von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid (K., F.). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Anisol in Gegenwart von Zink in Äther bilden sich 4-Methoxy-benzophenon, wenig Benzaldehyd und andere Produkte (K., F.).

Zur Umsetzung mit Paraformaldehyd (Polyoxymethylen) in Gegenwart von Zinkchlorid (H 186) vgl. a. STAUDINGER, LÜTHY, *Helv.* **8**, 56. Die Reaktion mit Paraformaldehyd in Abwesenheit von Zinkchlorid ergibt bei gewöhnlicher Temperatur α.α'-Dichlor-dimethyläther und α.α'-Dibenzoyloxy-dimethyläther, bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad außerdem α-Chlor-α'-benzoyloxy-dimethyläther (ST., L.). Bei der Reaktion mit Diazomethan in Äther entstehen je nach den Bedingungen ω-Diazo-acetophenon oder ω-Chlor-acetophenon oder beide Verbindungen nebeneinander (ARNDT, AMENDE, *B.* **61**, 1123; ARNDT, EISTERT, AM., *B.* **61**, 1949; BRADLEY, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 1316; *Nature* **122**, 130; BR., SCHWARZENBACH, *Soc.* **1928**, 2909; NIERENSTEIN, *Nature* **121**, 940; **122**, 313). Benzoylchlorid liefert bei der Umsetzung mit dem Reaktionsprodukt aus Kalium und Essigsäureäthylester in Äther unter Kühlung und nachfolgenden Destillation des Reaktionsgemisches Benzoylessigsäureäthylester, Benzoesäureanhydrid und andere Produkte (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 403). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzoesäure in Gegenwart von Chrompulver auf 160° entsteht Benzophenon-carbonsäure-(2) (CHAKRABARTY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 514, 517; *C.* **1929** I, 501). Die Natriumverbindung des Benzylcyanids gibt mit Benzoylchlorid eine Verbindung $C_{15}H_{11}ON$ (S. 304 Zeile 22 v o.) und wenig ms-Cyan-desoxybenzoin (RUPE, GISIGER, *Helv.* **8**, 349).

Geschwindigkeit der Reaktion mit Anilin in Benzol bei 15°: OTT, *B.* 55, 2122. Beim Kochen mit salzsaurem 2-Amino-resorcin bildet sich 4-Benzoyloxy-2-phenyl-benzoxazol (Syst. Nr. 4226) (HENRICH, *B.* 54, 2496). — Benzoylchlorid reagiert mit Berylliumdimethyl unter Bildung von Dimethyl-phenyl-carbinol (GILMAN, SCHULZE, *Soc.* 1927, 2668). Mit Phenylmagnesiumbromid in Äther entstehen je nach den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen Triphenylcarbinol, Benzophenon und Diphenyl (GI., FOTHERGILL, PARKER, *R.* 48, 750, 751; vgl. a. ÖSTLING, *C.* 1921 I, 620). Überschüssiges Benzoylchlorid wirkt auf Quecksilberdiphenyl (vgl. H 193) in siedendem Benzol oder ohne Lösungsmittel bei 100° oder höherer Temperatur unter Bildung von Benzophenon, Phenylquecksilberchlorid und Diphenyl (?) ein (CALVERY, *Am. Soc.* 48, 1011); überschüssiges Quecksilberdiphenyl wird dagegen durch Benzoylchlorid in Benzol auch bei mehrtägigem Kochen nicht verändert (WHITMORE, THURMAN, *Am. Soc.* 51, 1493 Anm. 8). Benzoylchlorid liefert beim Behandeln mit Äthylaluminiumdijodid (E II 4, 1024) in Äther Propiophenon und 1.1-Dibenzoyl-äthan (LEONE, *G.* 55, 305; *R. A. L.* [6] 1, 444).

Physiologisches Verhalten; Verwendung.

Über das physiologische Verhalten vgl. MORITA, *Ar. Pth.* 78 [1915], 203; H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 368; FLURY, *Z. exp. Med.* 13 [1921], 567.

Herstellung eines rotbraunen Schwefelfarbstoffs durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit 4'-Amino-4-oxy-diphenylamin und Schwefel: I. G. Farbenind., D.R.P. 435612; *C.* 1927 I, 367; *Frdl.* 15, 800. Verwendung bei der Herstellung von schwefelhaltigen Phenolharzen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D.R.P. 418498, 425798; *C.* 1926 I, 251, 2854; *Frdl.* 15, 1186, 1188. Herstellung von Effektfäden durch Behandlung von mercerisierter Baumwolle mit Benzoylchlorid: CASSELLA & Co., D.R.P. 346883; *C.* 1922 II, 454; *Frdl.* 14, 1107.

Additionelle Verbindungen und Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Benzoylchlorid.

Verbindung mit Schwefelsäure $C_7H_5OCl + H_2SO_4 = C_6H_5 \cdot CCl(OH) \cdot O \cdot SO_3H$(?). *B.* Durch Einw. von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzoylchlorid in Chloroform (BERGMANN, RADT, *B.* 54, 1653) oder Tetrachlorkohlenstoff (ELLIOTT, Mitarb., *Soc.* 1926, 1220, 1227). Nadeln. F: 52—53° (nach vorhergehendem Sintern) (B., R.). Leicht löslich in trockenem Äther, warmem Chloroform und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther (B., R.). Ist über Phosphorpentoxyd einige Tage unverändert haltbar (B., R.); zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Benzoylschwefelsäure (S. 159) (E., Mitarb.). Wird durch Wasser sofort zersetzt (B., R.).

Verbindung mit Aluminiumchlorid $C_7H_5OCl + AlCl_3$ (H 194; E I 95). 100 cm³ Schwefelkohlenstoff lösen bei 4° 1,4 g; Löslichkeit in Gemischen von Benzol + Schwefelkohlenstoff: WILSON, FULLER, *J. ind. eng. Chem.* 14 [1922], 408. Einwirkung von Äthylen s. S. 161.

Verbindung $C_{14}H_{11}O_6ClS = C_6H_5 \cdot CCl(OH) \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von Nitrosylschwefelsäure mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbad unter Ausschluß von Feuchtigkeit (ELLIOTT, Mitarb., *Soc.* 1926, 1220, 1225). Gelbbraune, sehr hygroskopische Krystalle. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Gibt beim Aufbewahren Chlorwasserstoff ab. Wird durch Wasser in Benzoesäure, Schwefelsäure und Salzsäure gespalten. Gibt mit Alkohol Äthylbenzoat.

Verbindung $C_{16}H_{12}O$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (KAUFMANN, FUCHS, *Ar.* 1924, 122). — *B.* Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Benzoylchlorid mit Zink in Äther (K., FUCHS; vgl. dagegen VARVOGLIS, *B.* 70 [1937], 2392) oder Äthylacetat (NORRIS, FRANKLIN, *Am.* 29 [1903], 141). — Braungelb, amorph. F: 125—130° (K., FUCHS; N., FR.). Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwerer in Alkohol (K., FUCHS).

Benzoylbromid $C_7H_5OBr = C_6H_5 \cdot COBr$ (H 195; E I 95). *B.* Bei der Einw. von Brom auf Dibenzyläther, neben Benzylbromid (LACHMAN, *Am. Soc.* 45, 2359). Beim Kochen von Benzoesäure mit Phosphorpentabromid in Benzol, besser durch Eintragen von Natriumbenzoat in eine Suspension von Phosphorpentabromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 609, 610). In nahezu theoretischer Ausbeute beim Kochen von Natriumbenzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid in Benzol (A., U., *Am. Soc.* 42, 608). — Kp_{745}: 217—218° (BERNOULLI, GOAR, *Helv.* 9, 762); Kp_{739}: 218—220° (A., U.). — Gibt beim Behandeln mit Magnesium in Äther + Benzol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser Benzoesäure und harzige Produkte (TISCHTSCHENKO, *Bl.* [4] 37, 632). Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenol bei 25°: BE., G., *Helv.* 9, 748, 749. Benzoylbromid liefert mit 2,5 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther bei gewöhnlicher Temperatur Triphenylcarbinol und sehr wenig Diphenyl (GILMAN, FOTHERGILL, PARKER, *R.* 48, 750).

Benzoyljodid $C_7H_5OI = C_6H_5 \cdot COI$ (H 195; E I 95). Kp_{12}: 113—114°; D^{15}: 1,772 (BERNOULLI, GOAR, *Helv.* 9, 762). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Phenol bei 25°: B., G., *Helv.* 9, 748, 749.

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Ammoniak.

a) Benzamid.

Benzoesäure-amid, Benzamid $C_7H_7ON = C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2$ (H 195; E I 96).

Bildung.

Aus α-Benzaldoxim beim Überleiten über fein verteiltes Kupfer in Gegenwart von Wasserstoff bei 200° (YAMAGUCHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 33; *C.* **1926** I, 1397), beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 125—130° (MINUNNI, D'URSO, *G.* **58**, 503; FUSCO, MUSANTE, *G.* **67** [1937], 253, 256) und bei längerem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRADY, WHITEHEAD, *Soc.* **1927**, 2935). Bei der Einw. von Ammoniumcyanid auf Benzil in verd. Äther (DAKIN, HARINGTON, *J. biol. Chem.* **55**, 490). Beim Erhitzen von Benzophenon mit Natriumamid in nicht völlig wasserfreiem Benzol oder Toluol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (HALLER, BAUER, *C. r.* **147** [1908], 824; *A. ch.* [8] **16** [1909], 147).

Bei der Einw. von Ammoniak auf Chlormethylbenzoat in Äther (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 665), auf Benzoesäureanhydrid in Alkohol oder Wasser (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 436) und auf Dibenzoylperoxyd in Aceton (GELISSEN, HERMANS, *B.* **59**, 67). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Magnesiumamidjodid $Mg(NH_2)I$ in Äther (ODDO, CALDERARO, *G.* **53**, 71). Beim Erhitzen von Dibenzamid mit Anilin und Natrium in Benzol oder mit Anilinhydrochlorid auf 140—145° (BRUNNER, SEEGER, DITTRICH, *M.* **45**, 78, 79). Entsteht aus Benzonitril als Kaliumsalz beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und flüssigem Ammoniak im Rohr auf 175° (CORNELL, *Am. Soc.* **50**, 3316), als saures Sulfat bei langsamem Erwärmen mit 1 Mol Schwefelsäuremonohydrat und etwas Anilinhydrochlorid auf 75° (ROESSLER & HASSLACHER Chemical Co., D.R.P. 463721; *C.* **1928** II, 1486; *Frdl.* **16**, 201). Beim Überleiten von Benzamidoxim über fein verteiltes Kupfer im Wasserstoffstrom bei 200° (YAMAGUCHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 36; *C.* **1926** I, 3538).

Beim Behandeln von Benzil-bis-cyanhydrin (Syst. Nr. 1167) mit methylalkoholischem Ammoniak (DAKIN, HARINGTON, *J. biol. Chem.* **55**, 491). Aus Benzoylformhydroxamsäure (Syst. Nr. 1289) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (GASTALDI, *G.* **54**, 586). Beim Erhitzen von N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff auf 210° (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2222).

Physikalische Eigenschaften.

Härte der stabilen Form: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* **102**, 332. F: 132,5—133,5° (MINUNNI, D'URSO, *G.* **58**, 503, 504; vgl. FUSCO, MUSANTE, *G.* **67** [1937], 253, 256), 130° (MAILHE, *Bl.* [4] **37**, 1395), 127—127,5° (TAYLOR, DAVIS, *J. phys. Chem.* **32**, 1470). Kp: 290° (DURRANS, *Soc.* **121**, 48), 288° (MAILHE). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1185; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: DAHM, *J. opt. Soc. Am.* **15**, 270, 272; *C.* **1928** I, 1682.

Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln s. in Tabelle 1. Benzamid ist in Nitrobenzol bei 25—35° sehr schwer löslich (FINKELSTEIN, KUDRA, *Ph. Ch.* **131**, 340; Ж. **60**, 783). Löslichkeit in Chinolin und in Alkohol + Chinolin bei 20—25°: PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* **43**, 1755; in

Tabelle 1. Löslichkeit von Benzamid.

Lösungsmittel	Löslichkeit in Gew.-% bei						
	12°	30°	50°	70°	90°	110°	120°
Wasser[1]) [2])	0,575	—	2,0	7,5	81,0	95,0	—
Äthylalkohol[2]) [3])	—	16,0	29,0	48,0	69,7	88,0	95,5
Tetrachlorkohlenstoff [2])	—	—	—	—	—	45,0	85,5
Schwefelkohlenstoff [2])	—	—	—	—	—	75,0	90,0

[1]) OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **56**, 899. — [2]) PLEUGER, *Phys. Z.* **26**, 168; *C.* **1925** I, 2206. — [3]) Vgl. a. PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* **43**, 1755.

wäßr. Antipyrin-Lösung bei 12°: OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **56**, 899. Zustandsdiagramm der ternären Systeme mit Alkohol + Wasser, Alkohol + Schwefelkohlenstoff und Alkohol + Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen: PLEUGER, *Phys. Z.* **26**, 168; *C.* **1925** I, 2206. Benzamid löst sich farblos in flüssigem Schwefeldioxyd und in flüssigem Ammoniak (DE CARLI, *G.* **57**, 352).

Krystallisation gefärbter Benzamid-Krystalle aus der mit Methylviolett versetzten unterkühlten Schmelze: TAMMANN, LAASS, *Z. anorg. Ch.* **172**, 68, 73. Kryoskopisches Verhalten in Brom: FINKELSTEIN, *Ph. Ch.* **121**, 52; Ж. **58**, 568. Thermische Analyse binärer Systeme, in denen Eutektika auftreten, s. Tabelle 2 auf S. 164. Thermische Analyse des pseudobinären Systems mit Acetanhydrid: KREMANN, MAUERMANN, OSWALD, *M.* **43**, 338; zur thermischen Analyse des Systems mit 4-Nitroso-dimethylanilin (KREMANN, WLK, *M.* **40**, 75) vgl. RHEINBOLDT, *J. pr.* [2]

Tabelle 2. Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Eutektika		Komponente	Eutektika	
	Erstarrungspunkt	% Benzamid *)		Erstarrungspunkt	% Benzamid *)
1.4-Dioxy-naphthalin[1]) . .	91	61,5	2.6-Dioxy-naphthalin[1]) . .	87	48
1.5-Dioxy-naphthalin[1]) . .	106	72	2.7-Dioxy-naphthalin[1]) . .	78	52
1.6-Dioxy-naphthalin[1]) . .	90	45	Essigsäure[2]).	—2	27
1.8-Dioxy-naphthalin[1]) . .	46	46	Benzoesäure[2])	ca. 78	55
2.3-Dioxy-naphthalin[1])[b]) .	80	48	Benzoesäureanhydrid[2]) . .	36	93
	106	75			Mol-%

[1]) KREMANN, HEMMELMAYR, RIEMER, *M.* **43**, 184, 205. — [2]) K., MAUERMANN, OSWALD, *M.* **43**, 337—343.

*) Gew.-%, sofern nichts anderes angegeben. — [b]) Additionelle Verbindung $3C_7H_7ON + C_{10}H_8O_2$; F: 113°.

111, 259. Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, S. 17; *C.* **1928** I, 166. Dichte von Lösungen in flüssigem Brom bei 18° und 75°: FINKELSTEIN, *Ph. Ch.* **121**, 50; Ж. 58, 568. Aufnahme von Benzamid aus wäßr. Lösungen durch Nitroseide und nitrierte Baumwollfaser: K. H. MEYER, SCHUSTER, BÜLOW, *Melliand Textilb.* **7** [1926], 29; *C.* **1926** II, 109.

Lösungen von Benzamid in Brom zeigen keine Zersetzungsspannung (FINKELSTEIN, *Ph. Ch.* **115**, 307). Elektrische Leitfähigkeit in Nitrobenzol bei 120°: FI., KUDRA, *Ph. Ch.* **131**, 340; Ж. **60**, 783; in flüssigem Brom zwischen 0° und 37° und bei 75°: FI., *Ph. Ch.* **121**, 47; Ж. 58, 568. Einfluß von Benzamid auf die Leitfähigkeit von Brom in Nitrobenzol: FI., KU. Die elektrolytische Dissoziationskonstante (vgl. E I 96) liegt zwischen 1×10^{-14} und 1×10^{-15} (BRANCH, CLAYTON, *Am. Soc.* **50**, 1686; vgl. a. SABALITSCHKA, KUBISCH, *Z. anorg. Ch.* **134**, 85, 86). Elektrometrische Titration von Benzamid in Eisessig mit Schwefelsäure: HALL, CONANT, *Am. Soc.* **49**, 3053.

Benzamid begünstigt in geringem Maße die Autoxydation von Acrolein und von Benzaldehyd (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 411).

H 196, Z. 13 v. u. statt „A. ch. [8] **3**, 336" *lies „A. ch.* [8] 8, 336".

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Beim Überleiten von Benzamid-Dampf über Nickel bei 420° entstehen Anilin, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Spuren von Benzol (MAILHE, *Bl.* [4] **37**, 1395). Benzamid liefert bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in wäßriger oder alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Eisen(III)-chlorid Benzhydroxamsäure; bei Anwendung von überschüssigem Wasserstoffperoxyd bildet sich Benzoesäure (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **52** I, 108). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion (vgl. H 197) an einer Bleikathode in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° und einer Stromdichte von 0,2 Amp./cm² Benzylamin und geringere Mengen Benzylalkohol (KINDLER, *Ar.* **1927**, 390, 400; vgl. a. D.R.P. 396453; *C.* **1924** II, 1404; *Frdl.* **14**, 401).

Beim Chlorieren in wäßriger oder essigsaurer Lösung entsteht zunächst N-Chlor-benzamid (vgl. E I 96), dann N.N-Dichlor-benzamid; N-Chlor-benzamid erhält man in ca. 90% Ausbeute beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Benzamid in ca. 3n-Salzsäure (ELLIOTT, *Soc.* **121**, 203). Benzamid liefert bei 6-stdg. Einw. von Salpetersäure (D^{16}: 1,505) bei —15° 69% 3-Nitrobenzamid und ca. 3% 4-Nitro-benzamid (COOPER, INGOLD, *Soc.* **1927**, 841). Beim Erhitzen mit Aluminiumsulfid in Gegenwart von krystallwasserhaltigem Natriumsulfat im Rohr auf 240—250° entsteht quantitativ Thiobenzamid (KINDLER, FINNDORF, *B.* **54**, 1079). Benzamid gibt mit Dischwefeldichlorid N.N'-Thio-bis-benzamid (S. 214) (NAIK, *Soc.* **119**, 1167, 1168). Beim Kochen mit Sulfurylchlorid erhält man wenig Benzonitril (DURRANS, *Soc.* **121**, 48). In guter Ausbeute bildet sich Benzonitril beim Behandeln von Benzamid mit Phosphoroxychlorid in kaltem wasserfreiem Pyridin (FREUNDLER, *Bl.* [4] **9** [1911], 738 Anm.) und beim Erhitzen mit p-Toluolsulfochlorid oder β-Naphthalinsulfochlorid und Natrium- oder Kaliumchlorid auf 100—130° (Höchster Farbw., D.R.P. 380323; *C.* **1924** I, 1272; *Frdl.* 14, 366). Benzamid wird bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen mit 100%iger Phosphorsäure auf 155—160° weitgehend zu Benzoesäure hydrolysiert (BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 603). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure und Natronlauge bei 80°: BOLIN, *Z. anorg. Ch.* **143**, 206.

Über den Verlauf der Reaktion von Silberbenzamid mit Alkyljodiden (H 198) vgl. v. AUWERS, WEGENER, *J. pr.* [2] **106**, 227, 242. Beim Behandeln von Silberbenzamid mit Allyljodid in Äther erhält man nicht Benziminoallyläther, sondern Benziminopropyläther (v. AU., WE.).

Geschwindigkeit der Umsetzung von Benzamid mit alkoh. Salzsäure bei 45°: TAYLOR, DAVIS, *J. phys. Chem.* **32**, 1471. Geschwindigkeit der Reaktion mit Acetanhydrid (Bildung von Benzonitril, N-Acetyl-benzamid und Essigsäure; vgl. a. H 199) bei 78° und 98°: KREMANN, RÖSLER, PENKNER, *M.* **43**, 145. Benzamid liefert bei $^1/_2$—$1^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Semicarbazid-hydrochlorid auf 190—200° N.N'-Dibenzoyl-hydrazin (MAZUREWITSCH, Ж. **61**, 1592). Beim Erwärmen mit 5-Oxymethyl-furfurol unter Zusatz von wenig Salzsäure auf dem Wasserbad bildet sich [5-Oxymethyl-furfuryliden]-bis-benzamid (KARASHIMA, *H.* **184**, 270).

Benzamid wird durch Magen- und Sojabohnen-Urease nicht gespalten (LUCK, SETH, *Biochem. J.* **18**, 1230). Zum physiologischen Verhalten (H 200; E I 96) vgl. noch H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 368.

Nachweis als N-Benzoyl-phthalimid (F: 168°): EVANS, DEHN, *Am. Soc.* **51**, 3652.

Additionelle Verbindungen des Benzamids.

$C_7H_7ON + 2Br$ (H 200). F: 70—72° (FINKELSTEIN, *Ph. Ch.* **121**, 48; Ж. **58**, 568). Dichte und elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Nitrobenzol bei 25° und 35° und Einfluß von überschüssigem Brom auf die elektrische Leitfähigkeit: FI., KUDRA, *Ph. Ch.* **131**, 340; Ж. **60**, 783. Bei der Elektrolyse in Nitrobenzol scheidet sich an der Anode Brom, an der Kathode Benzamid ab; die Lösung in Nitrobenzol zeigt keine Zersetzungsspannung (FI., KU.). Spannung von Konzentrationsketten mit $C_7H_7ON + 2Br$ in Nitrobenzol: FI., KU. — $3C_7H_7ON + NaI + 2I$ (E I 96). Die Zusammensetzung ist fraglich (vgl. CLOVER, *Am. Soc.* **42**, 1255). — $8C_7H_7ON + 2KI + 5I$ (E I 97 als Verbindung $3C_7H_7ON + KI + 2I$ beschrieben). Zur Zusammensetzung vgl. CLOVER. Schmilzt bei 130°. — $C_7H_7ON + CuCl_2$. Hellgrüne Prismen. F: 230° (BELLADEN, ASTENGO, *R. A. L.* [5] **32** I, 492). Löst sich in Alkohol mit grüner Farbe. Wird durch kaltes Wasser zersetzt. — $2C_7H_7ON + HAuCl_4$. Gelbe Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther (FRICKE, RUSCHHAUPT, *Z. anorg. Ch.* **146**, 142). Löst sich in konz. Salzsäure. Zersetzt sich bei längerem Erwärmen unterhalb 100° unter Abscheidung von Gold.

$C_7H_7ON + CdCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 450° (BELLADEN, ASTENGO, *R. A. L.* [5] **32** I, 491). Wird durch warmes Wasser zersetzt. — $C_7H_7ON + CdBr_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 450° (B., A.). Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — $4C_7H_7ON + Cd(NO_3)_2$. Oktaeder (aus Alkohol). F: 194° (B., A., *R. A. L.* [5] **32** I, 492). Schwer löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_7H_7ON + SbCl_3 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 138° bei schnellem Erhitzen (B., A., *R. A. L.* [5] **32** I, 492). Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_7H_7ON + BiCl_3 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol (B., A., *R. A. L.* [5] **32** I, 493). Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_7H_7ON + H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Braungelbe Krystalle. Erweicht bei langsamem Erwärmen bei ca. 100° und ist bei 130—140° geschmolzen (FRICKE, RUSCHHAUPT, *Z. anorg. Ch.* **146**, 145). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. Schwer löslich in kalter, leicht in heißer konzentrierter Salzsäure unter Zersetzung. [MATERNE]

b) Kupplungsprodukte aus Benzamid und acyclischen Oxy-Verbindungen.

Benzoesäure-methylamid, N-Methyl-benzamid $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ (H 201; E I 97). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Leiten von Methylamin in eine äther. Lösung von Benzoesäure-[α-brom-benzylester] (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 657). Durch Erwärmen von Benzaldoxim-N-methyläther (E II 7, 162) mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* **1926**, 2414). — Kp_{15}: 164—165° (v. BRAUN, WEISMANTEL, *B.* **55**, 3167).

Benzoesäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-benzamid $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ (H 201; E I 97). Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentasulfid in Schwefelkohlenstoff die Verbindung $2C_9H_{11}ON + P_2S_5$; beim Erwärmen in Xylol entsteht daneben N.N-Dimethyl-thiobenzamid, das auch beim Erwärmen der Additionsverbindung mit neutralen Lösungsmitteln erhalten wird (KINDLER, *A.* **431**, 208). — $2C_9H_{11}ON + P_2S_5$. Dickes Öl. Wird durch Wasser zersetzt.

N-[β-Chlor-äthyl]-benzamid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (H 202). *B.* Aus β-Chlor-äthylamin und Benzoylchlorid in Natronlauge (COLEMAN, MULLINS, PICKERING, *Am. Soc.* **50**, 2741). — F: 104—105°.

N-Methyl-N-äthyl-benzamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$ (H 202). Kp_{27}: 163—165° (v. BRAUN, WEISMANTEL, *B.* **55**, 3167). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 140° und Zersetzen des entstandenen N-Äthyl-benzimidchlorids mit Wasser N-Äthyl-benzamid und geringe Mengen Benzonitril.

Benzoesäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-benzamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 202). *B.* Bei der Einw. von Diäthylamin auf Benzoesäure-chlormethylester in Äther (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 665) und auf Benzoesäure-[α-brom-benzylester] in Äther (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 657). — Kp_{35}: 173—175° (U., A.). D_4^{20}: 1,010 (MAXIM, *Chem. Abstr.* **24** [1930], 94).

Refraktion und Dispersion: M. — Gibt mit Äthylmagnesiumbromid Propiophenon, mit Benzylmagnesiumchlorid Desoxybenzoin und geringe Mengen 1.2.3.4-Tetraphenyl-buten-(2)-on-(1)(?) (M., *C. r.* **182**, 1394; *A. ch.* [10] **9**, 70). Reagiert nicht mit Phenylmagnesiumbromid (M., *A. ch.* [10] **9**, 73).

N-[β.γ-Dichlor-propyl]-benzamid $C_{10}H_{11}ONCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Leiten von Chlor in eine Lösung von N-Allyl-benzamid in feuchtem Chloroform unter Kühlung, neben γ-Chlor-β-benzoyloxy-propylamin-hydrochlorid (Bergmann, Radt, Brand, *B.* **54**, 1651). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 100—101° (korr.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther und Wasser.

N-[β.γ-Dibrom-propyl]-benzamid $C_{10}H_{11}ONBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ (H 203). Zur Bildung aus N-Allyl-benzamid und Brom vgl. Bergmann, Dreyer, Radt, *B.* **54**, 2143.

N-Äthyl-N-propyl-benzamid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{12}: 158—160° (v. Braun, Weismantel, *B.* **55**, 3168). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 140° und Zersetzen des entstandenen N-Propyl-benzimidchlorids mit Eiswasser N-Propyl-benzamid.

N-[β-Chlor-isopropyl]-benzamid $C_{10}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 1-Chlor-2-amino-propan und Benzoylchlorid in Natronlauge (Coleman, Mullins, Pickering, *Am. Soc.* **50**, 2741). — F: 74—75°.

N-Methyl-N-isopropyl-benzamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Dickes Öl. Kp_{13}: 144° (v. Braun, Jostes, Wagner, *B.* **61**, 1428).

Benzoesäure-butylamid, N-Butyl-benzamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-Propyl-N-butyl-benzamid mit Phosphorpentachlorid auf 150° und Zersetzen des entstandenen N-Butyl-benzimidchlorids mit Wasser (v. Braun, Weismantel, *B.* **55**, 3170). Aus Butylamin und Benzoylchlorid in Natronlauge (Coleman, Howells, *Am. Soc.* **45**, 3088). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 68—70° (v. B., W.).

N-[β-Chlor-butyl]-benzamid, 2-Chlor-1-benzamino-butan $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 69° (de Montmollin, Zolliker, *Helv.* **12**, 612).

N-[δ-Chlor-butyl]-benzamid, 4-Chlor-1-benzamino-butan $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2Cl$ (H 203). *B.* Durch Destillation von 1.4-Bis-benzamino-butan mit PCl_5 bei 3 bis 4 mm Druck, neben 1.4-Dichlor-butan (v. Braun, Lemke, *B.* **55**, 3530). — F: 54—55°. — Gibt mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad 4-Benzamino-1-phenyl-butan (v. B., L., *B.* **55**, 3534).

N-[δ-Brom-butyl]-benzamid, 4-Brom-1-benzamino-butan $C_{11}H_{14}ONBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Benzoylchlorid und festem Natriumdicarbonat auf δ-Brom-butylamin in Wasser bei 0° (Dudley, Thorpe, *Biochem. J.* **19**, 846). — Krystalle (aus Äther). F: 52° (korr.).

N-[δ-Jod-butyl]-benzamid, 4-Jod-1-benzamino-butan $C_{11}H_{14}ONI = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2I$ (H 203). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Dudley, Thorpe, *Biochem. J.* **19**, 846).

N-Propyl-N-butyl-benzamid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Öl. Kp_{12}: 175—178° (v. Braun, Weismantel, *B.* **55**, 3170). — Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 auf 150° und Zersetzen des entstandenen N-Butyl-benzimidchlorids mit Wasser N-Butyl-benzamid.

N-dl-sek.-Butyl-benzamid, inakt. 2-Benzamino-butan $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ (E I 97). F: 84—85° (unkorr.) (Coleman, Howells, *Am. Soc.* **45**, 3088).

1-Chlor-2-benzamino-butan $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2Cl) \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzin). F: 91—92° (unkorr.) (Coleman, Howells, *Am. Soc.* **45**, 3087).

3-Chlor-2-benzamino-butan $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl \cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzin). F: 105—106° (unkorr.) (Coleman, Howells, *Am. Soc.* **45**, 3087).

N-[β-Chlor-isobutyl]-benzamid, 2-Chlor-1-benzamino-2-methyl-propan $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CCl(CH_3)_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: 97—98° (Dersin, *B.* **54**, 3161). — Liefert beim Kochen mit Wasser 5.5-Dimethyl-2-phenyl-Δ^2-oxazolin.

N-[Chlor-tert.-butyl]-benzamid, 1-Chlor-2-benzamino-2-methyl-propan $C_{11}H_{14}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2Cl$. F: 83—84° (Coleman, Mullins, Pickering, *Am. Soc.* **50**, 2741).

Benzoesäure-n-amylamid, N-n-Amyl-benzamid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ (E I 97). Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 31—32° (Ingold, Vass, *Soc.* **1928**, 3126). Kp_{18}: 205—210°.

N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid, 5-Chlor-1-benzamino-pentan $C_{12}H_{16}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2Cl$ (H 203; E I 98). Analog der Reaktion mit Benzol (E I 98) verlaufen

auch die Reaktionen mit Toluol und Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (v. BRAUN, KÜHN, *B.* 60, 2563).

N-tert.-Amyl-benzamid, 2-Benzamino-2-methyl-butan $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Ligroin). F: 93—94° (unkorr.) (COLEMAN, YAGER, *Am. Soc.* 51, 569).

Linksdrehendes 8-Benzamino-2.6-dimethyl-octan, Benzoyl-dihydromenthonylamin, Benzoyl-dihydrocitronellylamin $C_{17}H_{27}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$. Dickes Öl. $Kp_{0,3}$: 201—202° (v. BRAUN, KRÖPER, REINHARDT, *B.* 62, 1304). D_4^{17}: 0,9595. $[\alpha]_D^{17}$: —1,73° (unverdünnt). — Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol PCl_5 auf dem Wasserbad und Destillieren des Reaktionsprodukts unter gewöhnlichem Druck Dihydromenthonylchlorid (E II 1, 130) und Benzonitril (v. B., K., R., *B.* 62, 1301).

N-n-Tridecyl-benzamid, Benzoyl-n-tridecylamin $C_{20}H_{33}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 69° (ASAHINA, ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 539, S. 6; *C.* 1927 II, 265).

N-Allyl-benzamid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ (H 204). Darstellung durch Benzoylierung von Allylamin in alkal. Lösung: BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* 54, 2143. — Erstarrt in der Kälte krystallinisch. F: ca. 17° (BE., R., BRAND, *B.* 54, 1651 Anm. 1). — Beim Leiten von Chlor in eine Lösung von Allylbenzamid in feuchtem Chloroform unter Kühlung entstehen N-[β.γ-Dichlor-propyl]-benzamid und γ-Chlor-β-benzoyloxy-propylamin-hydrochlorid (BE., R., BR., *B.* 54, 1651). Reagiert analog mit Brom in Chloroform (BE., D., R., *B.* 54, 2143).

6-Benzamino-2-methyl-hepten-(2) $C_{15}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Amino-2-methyl-hepten-(2) und Benzoylchlorid unter Eiskühlung (HELFERICH, DOMMER, *B.* 53, 2014). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 87—88°. — Liefert beim Ozonisieren in Eisessig unter Eiskühlung, Behandeln des Ozonids mit Zinkstaub und Destillieren unter vermindertem Druck 1-Benzoyl-2-methyl-Δ^4-pyrrolin.

N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-benzamid, 3-Chlor-2-oxy-1-benzamino-propan $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ (E I 99). *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf 5-Chlormethyl-2-phenyl-oxazolidin in Chloroform und nachfolgendes Schütteln mit 5n-Salzsäure oder besser mit rauchender Salzsäure (BERGMANN, RADT, BRAND, *B.* 54, 1648; BE., BR., WEINMANN, *H.* 131, 86). — Tafeln (aus Essigester + Petroläther oder Aceton + Petroläther). F: 107—108° (korr.) (BE., R., BR.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Chloroform und heißem Essigester, schwer in Benzol, Äther und kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert neutral (BE., R., BR.). — Geht bei der Einw. von Thionylchlorid in 5-Chlormethyl-2-phenyl-Δ^2-oxazolin über (BE., *H.* 137, 42).

N-[γ-Brom-β-oxy-propyl]-benzamid, 3-Brom-2-oxy-1-benzamino-propan $C_{10}H_{12}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von Natronlauge auf γ-Brom-β-benzoyloxy-propylamin (BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* 54, 2145). — Tafeln (aus Essigester). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Wasser.

N-[γ-Jod-β-oxy-propyl]-benzamid, 3-Jod-2-oxy-1-benzamino-propan $C_{10}H_{12}O_2NI = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2I$. *B.* Beim Erwärmen von N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-benzamid mit Natriumjodid in Acetessigester im Dunkeln auf 90° (BERGMANN, *H.* 137, 42). — Tafeln (aus Essigester). F: 138—139°. — Gibt beim Aufkochen mit Wasser β-Oxy-γ-benzoyloxy-propylamin (S. 154).

N-[γ-Jod-β-lauroyloxy-propyl]-benzamid $C_{22}H_{24}O_3NI = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2I) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[γ-Jod-β-oxy-propyl]-benzamid und Lauroylchlorid in Pyridin (BERGMANN, *H.* 137, 43). — Nadeln (aus Äther). F: 50—51°. — Gibt beim Kochen mit Silbernitrit und verd. Alkohol γ-Benzamino-propylenglykol-β-lauroat (S. 168).

N-[γ-Jod-β-stearoyloxy-propyl]-benzamid $C_{28}H_{46}O_3NI = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2I) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[γ-Jod-β-oxy-propyl]-benzamid und Stearinsäurechlorid in Pyridin (BERGMANN, *H.* 137, 42). — Im Original sind keine Eigenschaften angegeben.

β.β'-Bis-benzamino-dipropyldisulfid $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. Blättchen. Sintert und schmilzt bei 157—170° (BOESE, *B.* 53, 2002).

Bis-[ε-benzamino-n-amyl]-sulfid $C_{24}H_{32}O_2N_2S = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5)_2S$. *B.* Aus N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid und Natriumsulfid in siedendem wäßrigem Alkohol (FÖLDI, *B.* 62, 1708). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96° (unkorr.). — Beständig gegen heiße konzentrierte Natronlauge.

Bis-[ε-benzamino-n-amyl]-disulfid $C_{24}H_{32}O_2N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot S—)_2$. *B.* Aus N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid und Natriumdisulfid in heißem verdünntem Alkohol (FÖLDI, *B.* 62, 1708). — Schuppen (aus Alkohol). F: 132—133° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Aceton, unlöslich in Äther und Benzol.

3-Benzamino-2-methyl-butanol-(2), Dimethyl-[α-benzamino-äthyl]-carbinol $C_{12}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3-Amino-2-methyl-butanol-(2) und Benzoylchlorid in Natronlauge (READ, REID, *Soc.* **1928**, 1491). — Öl.

3-Benzaminomethyl-pentanol-(3), Benzaminomethyl-diäthyl-carbinol $C_{13}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Aminomethyl-diäthyl-carbinol nach SCHOTTEN-BAUMANN (THOMAS, BETTZIECHE, *H.* **140**, 249). Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Hippursäureäthylester in Äther, besser in Anisol, oder auf Hippursäurechlorid in Äther (TH., B., *H.* **140**, 283, 290). — Nadeln. F: 104° (TH., B., *H.* **140**, 249). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Benzol. — Wird durch mehrstündiges Kochen mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge in Aminomethyl-diäthyl-carbinol und Benzoesäure gespalten (TH., B., *H.* **140**, 292). Lagert sich beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure oder bei 3-stdg. Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure in nicht näher beschriebenes Aminomethyl-diäthyl-carbinol-benzoat $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (?) um, das bei längerem Aufbewahren wieder in Benzaminomethyl-diäthyl-carbinol übergeht und bei der Einw. von Natriumnitrit und Schwefelsäure ein farbloses, öliges Produkt liefert (TH., B., *H.* **140**, 239; **146**, 233). Bei längerem Kochen von Benzaminomethyl-diäthyl-carbinol mit konz. Salzsäure erfolgt Spaltung in Benzoesäure, Ammoniak und Diäthylacetaldehyd (?) (TH., B., *H.* **140**, 294).

2-Benzamino-3-äthyl-pentanol-(3), Diäthyl-[α-benzamino-äthyl]-carbinol $C_{14}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf dl-Alaninäthylester oder dessen Hydrochlorid in Äther und Umsetzung des entstandenen Diäthyl-[α-amino-äthyl]-carbinols mit Benzoylchlorid (THOMAS, BETTZIECHE, *H.* **140**, 252; B., *H.* **161**, 188). Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Benzoyl-dl-alanin-äthylester in Äther (TH., B., *H.* **140**, 289). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104—105° (TH., B., *H.* **140**, 253). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser. — Wird bei mehrstündigem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Diäthyl-[α-amino-äthyl]-carbinol und Benzoesäure gespalten (TH., B., *H.* **140**, 292). Lagert sich beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure oder bei 3-stdg. Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure in nicht näher beschriebenes Diäthyl-[α-amino-äthyl]-carbinol-benzoat $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ (?) um, das bei längerem Aufbewahren wieder in Diäthyl-[α-benzamino-äthyl]-carbinol übergeht (TH., B., *H.* **140**, 295; B., *H.* **146**, 234).

3-Benzamino-2.5-dimethyl-hexanol-(2), N-Benzoyl-α.α-dimethyl-leucinol $C_{15}H_{23}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. Linksdrehende Form. *B.* Aus [Benzoyl-l(—)-leucin]-äthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (KARRER, JÄGGI, TAKAHASHI, *Helv.* **8**, 362). — Nadeln (aus Benzol). F: 113°. Ist im Hochvakuum destillierbar. $[\alpha]_D^{18}$: —40,8° (Alkohol; p = 1,5). Leicht löslich in Äther, Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, löslich in heißem Wasser und heißem Ligroin. — Spaltet beim Behandeln mit Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid bei Zimmertemperatur kein Wasser ab (K., J., T.).

γ-Benzamino-propylenglykol-β-lauroat $C_{22}H_{35}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[γ-Jod-β-lauroyloxy-propyl]-benzamid und Silbernitrit in siedendem verdünntem Alkohol (BERGMANN, *H.* **137**, 43). — F: 79—80°.

3-Benzamino-2-oxy-1-benzoyloxy-propan, γ-Benzamino-propylenglykol-α-benzoat $C_{17}H_{17}O_4N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid oder anderen Salzen des β.γ-Dibenzoyloxy-propylamins beim Behandeln mit Alkalilaugen, Sodalösung oder Pyridin bei Zimmertemperatur oder beim Kochen mit Natriumacetat-Lösung (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* **54**, 952; BE., BR., *B.* **56**, 1282). Durch Einw. von Salzsäure (D: 1.19) auf höherschmelzendes oder niedrigerschmelzendes 5-Benzoyloxymethyl-2-phenyl-3-benzoyl-oxazolidin in Äther (BE., BR., D., *B.* **54**, 950). — Tafeln oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 109° (korr.) (BE., BR., D.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Essigester, Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Wasser, Äther und Petroläther. — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid, zuletzt unter Erwärmen, Versetzen der abgekühlten Lösung mit Wasser oder Eiswasser und nachfolgenden Erwärmen auf 60° inakt. β.γ-Dibenzoyloxy-propylamin-hydrochlorid (BE., BR., D., *B.* **54**, 951). Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther oder mit Thionylchlorid bei 18° 5-Benzoyloxymethyl-2-phenyl-Δ^2-oxazolin-hydrochlorid (BE., BR., *B.* **56**, 1281). Gibt beim Schütteln mit Phosphoroxychlorid in trocknem Chloroform die Verbindung $C_{17}H_{18}O_6NCl_2P$ (s. u.) (BE., BR., *B.* **56**, 1282).

Verbindung $C_{17}H_{18}O_6NCl_2P$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Benzol + Äther). F: 102—103° (Zers.) (BERGMANN, BRAND, *B.* **56**, 1282). Löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther. — Wird durch Alkohol und Wasser unter Bildung von β.γ-Dibenzoyloxy-propylamin-hydrochlorid zersetzt. Liefert beim Verreiben mit Pyridin 5-Benzoyloxymethyl-2-phenyl-Δ^2-oxazolin.

3-Benzamino-1.2-dibenzoyloxy-propan, γ-Benzamino-propylenglykol-dibenzoat, O.O'.N-Tribenzoyl-[γ-amino-propylenglykol] $C_{24}H_{21}O_5N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin auf γ-Benzamino-propylenglykol-

α-benzoat oder auf γ-Amino-propylenglykol (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* 54, 951). — Krystalle. F: 113—114° (korr.). Löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, schwer löslich in Äther und Wasser, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit, Lösen in Alkohol und Behandeln mit 5n-Salzsäure β·γ-Dibenzoyloxy-propylamin-hydrochlorid (BE., BR., D., *B.* 54, 962).

3-Benzamino-2.5-dimethyl-hexandiol-(2.5) $C_{15}H_{23}O_3N$ = HO·C(CH$_3$)$_2$·CH$_2$·CH(NH·CO·C$_6$H$_5$)·C(CH$_3$)$_2$·OH. Linksdrehende Form. *B.* Aus [N-Benzoyl-l(+)-asparaginsäure]-diäthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther auf dem Wasserbad (KARRER, JÄGGI, TAKAHASHI, *Helv.* 8, 363). — Nadeln (aus Benzol). F: 148° (KARRER, J., T.), 146—147° (KANAO, INAGAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 40; *C.* 1928 II, 50). $[\alpha]_D^{20}$: —16,4° (Wasser; p = 1,7) (KARRER, J., T.). Beim Behandeln mit Thionylchlorid unter Kühlung oder beim Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure entsteht ein Gemisch aus 4-Benzamino-2.5-dimethyl-hexen-(1)-ol-(5) und 4-Benzamino-2.5-dimethyl-hexen-(2)-ol-(5) (F: 134°; $[\alpha]_D$ = —36,6° in Alkohol), das bei der Ozonspaltung Formaldehyd, Essigsäure und Aceton liefert (KARRER, J., T., *Helv.* 8, 363; KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 305 Anm.).

c) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Oxo-Verbindungen bzw. Oxy-oxo-Verbindungen.

N-Oxymethyl-benzamid, N-Methylol-benzamid $C_8H_9O_2N$ = C$_6$H$_5$·CO·NH·CH$_2$·OH (H 207). Krystalle (aus Chloroform); wird durch Krystallisation aus verd. Alkohol (H 207) nicht rein erhalten. F: 104° (JONES, PYMAN, *Soc.* 127, 2598).

Methylen-bis-benzamid, Bis-benzamino-methan $C_{15}H_{14}O_2N_2$ = C$_6$H$_5$·CO·NH·CH$_2$·NH·CO·C$_6$H$_5$ (H 208; E I 100). Gibt bei der Einw. von flüssigem Stickstofftrioxyd ein öliges Produkt, das leicht unter Rückbildung von Methylen-bis-benzamid hydrolysiert wird (HOLTER, BRETSCHNEIDER, *M.* 53/54, 984).

[2-Nitro-benzyliden]-bis-benzamid $C_{21}H_{17}O_4N_3$ = (C$_6$H$_5$·CO·NH)$_2$CH·C$_6$H$_4$·NO$_2$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd und Benzamid in alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (GLASER, FRISCH, *Ar.* 1928, 113). — Nadeln (aus Eisessig). F: 217—218°. Unlöslich in Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwer löslich in heißem Eisessig.

[3-Nitro-benzyliden]-bis-benzamid $C_{21}H_{17}O_4N_3$ = (C$_6$H$_5$·CO·NH)$_2$CH·C$_6$H$_4$·NO$_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GLASER, FRISCH, *Ar.* 1928, 113). — Nadeln (aus Aceton). F: 224°. Unlöslich in Methanol, Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer löslich in heißem Aceton und Eisessig, leichter in Pyridin.

N-β-Phenäthyliden-benzamid bzw. **N-Styryl-benzamid, β-Benzamino-styrol** $C_{15}H_{13}ON$ = C$_6$H$_5$·CO·N:CH·CH$_2$·C$_6$H$_5$ bzw. C$_6$H$_5$·CO·NH·CH:CH·C$_6$H$_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzamid mit β-Brom-styrol bei Gegenwart von Kupferacetat und Kaliumcarbonat in p-Cymol (ROSENMUND, NOTHNAGEL, RIESENFELDT, *B.* 60, 394). — Gelbliche Blättchen (aus Methanol). F: 174—175°. — Beim Erhitzen mit Aluminiumoxyd in Dekalin bildet sich 1-Phenyl-isochinolin; die Reaktion ist nicht immer reproduzierbar.

N-Diphenylmethylen-benzamid, Benzophenon-benzoylimid $C_{20}H_{15}ON$ = C$_6$H$_5$·CO·N:C(C$_6$H$_5$)$_2$. *B.* Durch Erwärmen von Benzophenon-imid mit Benzoylchlorid in Pyridin oder mit Benzoesäureanhydrid in Benzol (REDDELIEN, DANILOF, *B.* 54, 3138, 3139). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 117—118°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol und Petroläther. Wird durch konz. Schwefelsäure gelb gefärbt. — Wird durch siedende verdünnte Salzsäure in Benzophenon und Benzamid bzw. Benzoesäure und Ammoniumchlorid gespalten; Ammoniak-Entwicklung erfolgt auch beim Kochen mit Alkalien.

N-Fluorenyliden-benzamid, Fluorenon-benzoylimid $C_{20}H_{13}ON$ = C$_6$H$_5$·CO·N:C<C$_6$H$_4$/C$_6$H$_4$> (C$_6$H$_4$–C$_6$H$_4$ ring). *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Fluorenonimid in Pyridin auf dem Wasserbad (REDDELIEN, DANILOF, *B.* 54, 3139). — Hellgelbe Blättchen. F: 130°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

1.2-Dioxy-1.2-bis-benzamino-äthan, α.α'-Bis-benzamino-äthylenglykol $C_{16}H_{16}O_4N_2$ = C$_6$H$_5$·CO·NH·CH(OH)·CH(OH)·NH·CO·C$_6$H$_5$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-1.2-bis-benzamino-äthan beim Kochen mit Wasser oder besser beim Aufbewahren mit wäßr. Aceton (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 334, 350). — Lamellen (aus Alkohol). F: 169—170° (Zers.). Mäßig löslich in Aceton, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in kaltem Methanol und wäßr. Natronlauge. — Löst sich in methylalkoholischer Kalilauge unter Bildung einer bei 126° schmelzenden krystallinen Verbindung. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure wird

allmählich Benzoesäure abgespalten. Liefert beim Kochen mit Phenylisocyanat das Dicarbanilat des 4.5-Dioxy-2-phenyl-1-benzoyl-Δ^2-imidazolins (?) (Syst. Nr. 3534).

1.2-Diäthoxy-1.2-bis-benzamino-äthan, α.α'-Bis-benzamino-äthylenglykol-diäthyläther $C_{20}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus 1.2-Dibrom-1.2-bis-benzamino-äthan und Alkohol, neben der höherschmelzenden Form (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* **12**, 349). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191° (Zers.). Löslich in heißem Benzol und Toluol.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. o. — Nadeln (aus Alkohol). F: 219° (Zers.) (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* **12**, 349). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Toluol.

1.2-Diisobutyloxy-1.2-bis-benzamino-äthan, α.α'-Bis-benzamino-äthylenglykol-diisobutyläther $C_{24}H_{32}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-1.2-bis-benzamino-äthan und Isobutylalkohol (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* **12**, 349). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214—215° (Zers.). Mäßig löslich in heißem Toluol und Alkohol, sehr schwer in Aceton und Äther.

1.2-Diacetoxy-1.2-bis-benzamino-äthan, α.α'-Bis-benzamino-äthylenglykol-diacetat $C_{20}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von α.α'-Bis-benzamino-äthylenglykol mit Acetanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure auf 70° (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* **12**, 351). — Krystalle (aus Alkohol). F: 153—154°.

1.2-Dibrom-1.2-bis-benzamino-äthan, α.α'-Bis-benzamino-äthylenbromid $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Ist wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* **12**, 334). — *B.* Aus höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem α.β-Bis-benzamino-äthylen und 1 Mol Brom im Licht in viel Chloroform bei 18° oder besser in Tetrachloräthan bei 5—25° (R., R., H., *Helv.* **12**, 347). — Pulver. Sintert bei ca. 148°, färbt sich dann dunkel und zersetzt sich bei ca. 177°. — Färbt sich bei monatelangem Aufbewahren braun. Liefert beim Kochen mit Wasser oder besser beim Aufbewahren mit wäßr. Aceton α.α'-Bis-benzamino-äthylenglykol (R., R., H., *Helv.* **12**, 334, 350). Gibt beim Behandeln mit Alkohol bei Zimmertemperatur höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden α.α'-Bis-benzamino-äthylenglykol-diäthyläther; bei der Umsetzung mit Isobutylalkohol erhält man α.α'-Bis-benzamino-äthylenglykol-diisobutyläther und geringe Mengen eines niedrigerschmelzenden Produkts (R., R., H., *Helv.* **12**, 349). Gibt mit Äthylenglykol 2.3-Bis-benzamino-1.4-dioxan (Syst. Nr. 2921) (R., R., H., *Helv.* **12**, 350). Beim Behandeln mit Anilin unterhalb 40° entsteht 1.2-Dianilino-1.2-bis-benzamino-äthan (R., R., H., *Helv.* **12**, 350). Liefert mit Pyridin bei Zimmertemperatur die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2 + 3C_5H_5N$ (s. u.) und ein öliges Produkt, das beim Kochen mit Pyridin in 1-Benzoyl-2-phenyl-imidazolon-(4) (?) übergeht; die letztgenannte Verbindung entsteht auch bei kurzem Kochen von 1.2-Dibrom-1.2-bis-benzamino-äthan mit Pyridin und anschließendem mehrstündigen Erwärmen mit Natronlauge (R., R., H., *Helv.* **12**, 352).

Verbindung mit Pyridin $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2 + 3C_5H_5N$. *B.* s. o. — Krystalle. F: 143—145° (unter Gelbfärbung) (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* **12**, 352). Leicht löslich in Wasser und wäßr. Pyridin. Wird durch Natronlauge zersetzt.

3-Benzoyliminomethyl-d-campher bzw. **3-Benzaminomethylen-d-campher** $C_{18}H_{21}O_2N =$

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ CH\cdot CH{:}N\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix}\right. \text{ bzw. } C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ C{:}CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix}\right. .$$

a) Niedrigerschmelzende Form, β-Form, cis-Form. *B.* Neben der α-Form beim Erhitzen von hochschmelzendem 3-Aminomethylen-d-campher (E II 7, 562) mit Benzoylchlorid in Pyridin auf 120°; Trennung erfolgt durch Krystallisation aus Ligroin (RUPE, SEIBERTH, KUSSMAUL, *Helv.* **3**, 60). Beim Kochen der α-Form mit Pyridin (R., S., K., *Helv.* **3**, 63). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). Monoklin prismatisch oder triklin pinakoidal (TSCHOPP). F: 112°. $[\alpha]_D^{20}$: +228,3° (Pyridin; p = 5,3); Rotationsdispersion: R., S., K. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Geht bei Bestrahlung der Lösung in Ligroin mit ultraviolettem Licht in die α-Form über (R., S., K., *Helv.* **3**, 62).

b) Höherschmelzende Form, α-Form, trans-Form. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Chloroform bestimmt. — *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. Entsteht ferner aus 3-Oxymethylen-d-campher (E II, 7, 561) und Benzamid in Eisessig in quantitativer Ausbeute (RUPE, SEIBERTH, KUSSMAUL, *Helv.* **3**, 60). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. $[\alpha]_D^{20}$: +219,3° (Pyridin; p = 5,3); Rotationsdispersion: R., S., K., *Helv.* **3**, 61. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Pyridin, fast unlöslich in Äther, Ligroin, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylenbromid. — Geht beim Kochen mit Pyridin in die β-Form über.

1-Oxo-3-benzimino-1-phenyl-butan, Benzoylaceton-benzoylimid bzw. **3-Benzamino-1-phenyl-buten-(2)-on-(1), N-Benzoyl-benzoylacetonamin** $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylacetonamin (E II 7,

620) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin in absol. Äther (BENARY, *B.* **60**, 1834). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 114°. — Wird beim Aufbewahren mit alkoh. Salzsäure in Benzamid, Benzoylaceton und Benzoesäure gespalten.

β-[Methyl-benzoyl-amino]-butyraldehyd-diäthylacetal $C_{16}H_{25}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von β-Methylamino-butyraldehyd-diäthylacetal mit Benzoylchlorid in 3%iger Natronlauge (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 173). — Gelber Sirup.

γ-Benzamino-butyraldehyd $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CHO$. *B.* Durch Schütteln des Diäthylacetals mit 1n-Schwefelsäure (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 148; *C.* **1928** I, 1646). — Liefert mit Malonsäure bei Gegenwart von etwas Piperidin in Pyridin β-[γ-Benzamino-propyl]-acrylsäure (SU.). Die Natriumdisulfit-Verbindung gibt mit konz. Kaliumcyanid-Lösung δ-Benzamino-α-oxy-valeronitril (KEIMATSU, SU., *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 10; *C.* **1928** I, 2077).

Diäthylacetal $C_{15}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus γ-Amino-butyraldehyd-diäthylacetal und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 148; *C.* **1928** I, 1646). — Viscoses Öl. Kp_1: 187—189°. Erstarrt in Kältemischung.

Semicarbazon $C_{12}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 155—156° (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 148; *C.* **1928** I, 1646).

6-Benzamino-2-methyl-hepten-(2)-on-(4) oder **2-Benzamino-2-methyl-hepten-(5)-on-(4)** $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH : C(CH_3)_2$ oder $CH_3\cdot CH : CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* In geringer Menge bei längerem Erhitzen von 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4) mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (KIPPING, GREASLEY, *Soc.* **125**, 2615). Entsteht aus 1-Benzoyl-2.2.6-trimethyl-piperidon-(4) bei 3-stdg. Erwärmen mit Benzoylchlorid ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten, oder bei 3-stdg. Kochen mit Benzoylchlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Benzol (K., G., *Soc.* **125**, 2616). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110—111°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Äther und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem Petroläther. Leicht löslich in konz. Salzsäure; wird aus der Lösung nicht beim Verdünnen mit Wasser, sondern erst beim Neutralisieren ausgefällt. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 170—250° unter Bildung von Benzamid, Benzonitril, Ammoniak und anderen Produkten. Entfärbt Permanganat-Lösung und Brom in kaltem Tetrachlorkohlenstoff. Zersetzt sich beim Kochen mit konz. Salzsäure.

Semicarbazon $C_{16}H_{22}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_8H_{13}{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: ca. 200° (KIPPING, GREASLEY, *Soc.* **125**, 2615).

N-[4-Methoxy-β-phenäthyliden]-benzamid bzw. **N-[4-Methoxy-styryl]-benzamid, β-Benzamino-4-methoxy-styrol** $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot N : CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Brom-4-methoxy-styrol und Benzamid (ROSENMUND, NOTHNAGEL, RIESENFELDT, *B.* **60**, 395). — Gelbliche Krystalle. F: 169°.

Phenyl-[10-methoxy-anthranyl-(9)]-keton-benzoylimid $C_{29}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenyl-[10-methoxy-anthranyl-(9)]-ketimid (E II 8, 256) und Benzoylchlorid in Pyridin (KROLLPFEIFFER, *A.* **462**, 56). — Blaßgelbe Blättchen. F: 206—207°.

[FRÖLICH]

d) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Mono- und Polycarbonsäuren.

N-Acetyl-benzamid, N-Benzoyl-acetamid $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 213; E I 104). Verbrennungswärme bei konstamtem Volumen: 1065,1 kcal/Mol (PARTS, *Ph. Ch.* **131**, 407). — Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichte in den Systemen mit Acetonitril und Benzoesäure: KREMANN, Mitarb., *M.* **43**, 348; mit Acetamid, Benzoesäure und Benzoesäureanhydrid: KR., Mitarb., *M.* **43**, 348; mit Essigsäure, Acetanhydrid und Benzamid: KR., RÖSLER, PENKNER, *M.* **43**, 148; mit Acetamid, Acetonitril, Benzoesäure und Benzoesäureanhydrid: KR., Mitarb., *M.* **43**, 346; mit Essigsäure, Acetanhydrid, Benzamid und Benzonitril: KR., R., P., *M.* **43**, 154.

Dibenzamid $C_{14}H_{11}O_2N = (C_6H_5\cdot CO)_2NH$ (H 213; E I 104). *B.* Bei der Einw. von Stickoxyd auf Stilbendiolkalium in Äther, neben anderen Produkten (SCHEUING, HENSLE, *A.* **440**, 86). Neben wenig Benzamid beim Kochen von Benzoesäureäthylester mit Magnesiumamidjodid $Mg(NH_2)\cdot I$ und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (ODDO, CALDERARO, *G.* **53**, 72). — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1634,8 kcal/Mol (PARTS, *Ph. Ch.* **131**, 407). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin und Natrium in Benzol Benzamid und geringe Mengen anderer Produkte, beim Erhitzen mit Anilin-hydrochlorid auf 160—180° Benzanilid, Benzoesäure und geringere Mengen Benzamid und N-Phenyl-benzamidin (Syst. Nr. 1611) (BRUNNER, SEEGER,

DITTRICH, *M.* 45, 78). Gibt beim Erhitzen mit Diphenylamin-hydrochlorid auf 160—170° N.N-Diphenyl-benzamidin (Syst. Nr. 1611) (B., S., D., *M.* 45, 85).

Tribenzamid $C_{21}H_{15}O_3N = (C_6H_5\cdot CO)_3N$ (H 214; E I 104). *B.* Aus Natriumdibenzamid und Benzoylchlorid in siedendem Benzol (PARTS, *B.* 60, 2522). — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2425,5 kcal/Mol (P., *Ph. Ch.* 131, 407).

e) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Kohlensäure.

Benzoylcarbamidsäure-äthylester, N-Benzoyl-urethan $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 215; E I 104). *B.* Zur Bildung aus Urethan und Benzoylchlorid in Pyridin (H 215) vgl. PONZIO, *G.* 59, 554. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Urethan-N-magnesiumbromid (E II 3, 21) in Äther (BINAGHI, *G.* 57, 686). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112° (P.). Löslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in siedendem Wasser (B.). — Liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin in Methanol oder mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Natronlauge bei 40—50° Benzhydroxamsäure (P.). Gibt bei gelindem Erwärmen mit Phenylhydrazin β-[α-Carbäthoxy-imino-benzyl]-phenylhydrazin $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. Nr. 2013) (P.).

Benzoylharnstoff $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 215; E I 105). Wird durch Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nicht zersetzt (BILTZ, ROBL, *B.* 53, 1962). Liefert beim Erhitzen mit Anthranilsäure auf 100° 3-Benzoyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (HELLER, *J. pr.* [2] 111, 19).

N-Acetyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 216). *B.* Neben 3-Benzamino-piperidon-(2) beim Erwärmen von Dibenzoyl-l(+)-arginin (S. 191) mit Acetanhydrid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser (FELIX, DIRR, *H.* 176, 37). — Tafeln (aus Essigester). Zersetzt sich bei 196° (unkorr.). Löslich in Essigester, ziemlich schwer löslich in Äther.

N-Diäthylbromacetyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{14}H_{17}O_3N_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)_2$ [vielleicht auch als N-Diäthylbromacetyl-O-benzoyl-isoharnstoff $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)_2$ zu formulieren]. *B.* Beim Erwärmen von Diäthylbromacetylharnstoff mit Benzoesäureanhydrid und Schwefelsäure auf 90° (BAYER & Co., D.R.P. 327129; *C.* 1921 II, 72; *Frdl.* 13, 809). — Krystalle (aus Ligroin). F: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Wasser. — Ist fast geschmacklos.

ω-Benzoyl-allophansäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 216). Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 150° N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (Syst. Nr. 1628) (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* 42, 2308).

O-Äthyl-N-benzoyl-isoharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 217). Physiologische Wirkung: BASTERFIELD, *J. Pharmacol. exp. Therap.* 20, 453; *C.* 1923 I, 1048; vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 374.

O-Propyl-N-benzoyl-isoharnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus O-Propyl-isoharnstoff-hydrochlorid und Benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von konz. Alkalilauge (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* 49, 3178, 3180). — Hydrochlorid $C_{11}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 97° (unter Abspaltung von Propylchlorid).

Benzoylcyanamid $C_8H_6ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CN$ (H 217; E I 105). *B.* Beim Kochen von Benzoylsenföl (S. 173) mit Natriumazid in absol. Alkohol in Kohlendioxyd-Atmosphäre (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] 124, 291). Bei der Einw. von Bleioxyd auf Benzoylthioharnstoff bei Gegenwart von Natriumazid in Kohlendioxyd-Atmosphäre (ST., H.-ST., *J. pr.* [2] 124, 293). — F: 132° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen mit Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol im Rohr auf 100° 5-Benzamino-tetrazol (Syst. Nr. 4110).

N-Methyl-N'-benzoyl-guanidin $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylguanidin und Äthylbenzoat in alkoh. Lösung (TRAUBE, GORNIAK, *Z. ang. Ch.* 42, 381). Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Methylguanidinhydrochlorid mit Benzoylchlorid im Rohr auf 150° (GREENWALD, *Am. Soc.* 47, 1446). Bei der Oxydation von N^2(?)-Benzoylkreatinin (Syst. Nr. 3587) mit Natriumpermanganat in alkal. Lösung (GR.). — Rhomben oder Prismen (aus Wasser). F: 156° (T., Go.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (T., Go.). — Hydrochlorid $C_9H_{11}ON_3 + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 220—221° (T., Go.), 222° (GR.). — Pikrat $C_9H_{11}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 180° (GR.).

N.N'-Dibenzoyl-guanidin (?) $C_{15}H_{13}O_2N_3 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C:NH$ (?) [1]). Physiologische Wirkung: BISCHOFF, SAHYUN, LONG, *J. biol. Chem.* 81, 330, 342, 346.

---

[1]) Über Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung finden sich in der Literatur keine näheren Angaben. Ein Produkt, dem von KORNDÖRFER (*Ar.* 241 [1903], 478) diese Konstitution zugeschrieben wurde, war N.N'-Dibenzoyl-harnstoff (PECK, Mitarb., *Am. Soc.* 70 [1948], 2322 Anm.).

N-[γ.γ-Dimethyl-allyl]-N'.N''-dibenzoyl-guanidin, Dibenzoylgalegin $C_{20}H_{21}O_2N_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2C:N \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Galegin (E II 4, 672) und Benzoylchlorid in Natronlauge (TANRET, *C. r.* 158 [1914], 1428; *Bl.* [4] 15 [1914], 621). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95—96°. Löslich in 110 Teilen kaltem 90%igem Alkohol; leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung reagiert gegen Lackmus alkalisch.

N-[β-Benzoyloxy-äthyl]-N'.N''-dibenzoyl-guanidin, Tribenzoylderivat des β-Guanidinoäthylalkohols $C_{24}H_{21}O_4N_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2C:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Umsetzung von S-Äthyl-isothioharnstoff mit Benzoesäure-[β-amino-äthylester] in alkoh. Kalilauge und Benzoylierung des Reaktionsprodukts in Sodalösung (FROMM, FANTL, FISCH, *J. pr.* [2] **124**, 166). Durch Benzoylierung von β-Guanidino-äthylalkohol in Natronlauge (FR., HONOLD, *B.* **55**, 911; FR., FA., FI., *J. pr.* **124**, 164, 167) oder von [β-Guanidinoäthyl]-benzoat in Sodalösung (FR., FA., FI.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (FR., H.; FR., FA., FI.). Unlöslich in Äther und Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Aceton (FR., H.). — Gibt beim Kochen mit Alkohol und wenig Salzsäure N.N'-Dibenzoyl-harnstoff (FR., H.).

1-Äthyl-4-benzoyl-semicarbazid $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Äthyl-semicarbazid und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (TAIPALE, SMIRNOW, *B.* **56**, 1797). — Krystalle (aus Benzol). F: 205—206°.

1-Isopropyl-4-benzoyl-semicarbazid $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (NEIGHBORS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1560). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol.

Benzoylthioharnstoff $C_8H_8ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (H 219; E I 106). Liefert beim Behandeln mit Bleioxyd bei Gegenwart von Natriumazid in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre Benzoylcyanamid (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 293). Gibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid und Acetanhydrid auf 130—150° N.N'-Diacetyl-thioharnstoff und Benzoesäure (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **117**, 726).

N-Acetyl-N'-benzoyl-thioharnstoff $C_{10}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-Acetyl-thioharnstoff mit Benzoylchlorid und Eisessig auf 130—150° (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **117**, 726). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 105°.

N.N'-Dimethyl-N-formyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation von 1.3-Dimethyl-4-phenyl-imidazolon-(2) mit konz. Salpetersäure in Eisessig (BILTZ, BÜLOW, *A.* **457**, 129). — Blättchen (aus Benzol). F: 115° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol, sehr schwer in Petroläther.

N-Methyl-N-[β-oxy-äthyl]-N'.N''-dibenzoyl-guanidin, Dibenzoylkreatinol $C_{18}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von β-Methylaminoäthylalkohol auf S-Äthyl-N.N'-dibenzoyl-isothioharnstoff (S. 174) (SCHERING-KAHLBAUM A. G., D. R. P. 462996; *Frdl.* **16**, 3084). — Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Alkohol.

N-Methyl-N-[β-benzoyloxy-äthyl]-N'.N''-dibenzoyl-guanidin, Tribenzoylkreatinol $C_{25}H_{23}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Methyl-N-[β-oxy-äthyl]-guanidin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung unter Eiskühlung (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 152). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 98—99,5°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwerer in Wasser.

N-Methyl-N'-[β-benzoyloxy-äthyl]-N.N'.N''-tribenzoyl-guanidin $C_{32}H_{27}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-[ω-Methyl-guanidino]-äthylalkohol (E II 4, 730) und Benzoylchlorid in Natronlauge (FROMM, *A.* **442**, 141; vgl. FR., FANTL, FISCH, *J. pr.* [2] **124**, 165). — Tafeln (aus Alkohol). F: 149°. Unlöslich in Äther.

N-[γ-Chlor-β-benzoyloxy-propyl]-N'.N''-dibenzoyl-guanidin (?), Tribenzoylderivat des β'-Chlor-β-guanidino-isopropylalkohols $C_{25}H_{22}O_4N_3Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$(?) bzw. desmotrope Form. *B.* Aus β'-Chlor-β-guanidino-isopropylalkohol (E II 4, 738) und Benzoylchlorid in Natronlauge (FROMM, KAPELLER-ADLER, *A.* **467**, 242, 252; vgl. FR., *A.* **442**, 143). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 178°.

Benzoylisothiocyanat, Benzoylthiocarbimid, Benzoylsenföl $C_8H_5ONS = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:CS$ (H 222; E I 107). Liefert beim Kochen mit Natriumazid in absol. Alkohol in Kohlendioxyd-Atmosphäre Benzoylcyanamid (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 291).

S-Methyl-N.N'-dibenzoyl-isothioharnstoff $C_{16}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 223). *B.* Aus S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid und Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung (SCHERING-KAHLBAUM A. G., D. R. P. 456098; *Frdl.* **16**, 2511). — Krystalle. Leicht löslich in Äther, Aceton und Essigester, schwerer in Alkohol, kaum löslich in Wasser. —

Liefert bei der Einw. von Diäthylamin nicht näher beschriebenes N.N-Diäthyl-N'.N''-dibenzoyl-guanidin.

S-Äthyl-N.N'-dibenzoyl-isothioharnstoff $C_{17}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 456098; *Frdl.* **16**, 2511). — Krystalle. F: 111—112°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther. — Bei der Umsetzung mit β-Methylamino-äthylalkohol entsteht N-Methyl-N-[β-oxy-äthyl]-N'.N''-dibenzoyl-guanidin (S. 173) (SCH.-K. A.G., D.R.P. 462996; *Frdl.* **16**, 3084).

f) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Glykolsäure.

Benzaminoessigsäure, Benzoylglycin, Hippursäure $C_9H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 225; E I 107).

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Im Fruchtwasser des Rindes (REINWEIN, HEINLEIN, *Z. Biol.* **81**, 284; *C.* **1924** II, 1698). Findet sich im menschlichen Harn besonders reichlich nach Genuß von Pflaumen oder Preißelbeeren (BLATHERWICK, LONG, *J. biol. Chem.* **57**, 815). Hippursäuregehalt von Kaninchenharn bei Grünfutter und bei Milchdiät: SERIO, *Bio. Z.* **142**, 442. Ausscheidung von Hippursäure im Harn nach Verabreichung von Benzoesäure bei Kaninchen: GRIFFITH, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **23**, 750; *Ber. Physiol.* **38**, 233; *C.* **1927** I, 1702; bei Ratten: GR., *J. biol. Chem.* **85**, 756; bei Fröschen und Schildkröten: KOMORI, Mitarb., *J. Biochem. Tokyo* **6**, 23; *C.* **1926** II, 787. Hippursäure-Ausscheidung im Harn nach gleichzeitiger Verfütterung von Benzoesäure bzw. Benzoat und Glykokoll oder Glykokoll enthaltenden Proteinen bei Kaninchen: GR., LEWIS, *J. biol. Chem.* **57**, 4, 697; ABDERHALDEN, WERTHEIMER, *Pflügers Arch. Physiol.* **209**, 611; *C.* **1926** I, 714; bei Schweinen: CSONKA, *J. biol. Chem.* **60**, 546, 569; nach Injektion von Natriumbenzoat und Glykokoll bei Meerschweinchen unter normalen Bedingungen und bei Vitamin C-Mangel: PALLADIN, ZUWERKALOW, *Bio. Z.* **195**, 9. Die Hippursäure-Ausscheidung im menschlichen Harn nach Verabreichung von Benzoat ist bei kohlenhydratfreier Nahrung (WIDMARK, JENSEN-CARLEN, *C. r. Soc. Biol.* **90**, 1185; *C.* **1924** II, 493; W., *Bio. Z.* **179**, 273) und bei Nierenerkrankungen (BIGNAMI, *Arch. Patol. Clin.* **3**, 592; *Ber. Physiol.* **31**, 99; *C.* **1925** II, 1484) herabgesetzt. Über Synthese von Hippursäure in der Hundeleber nach Benzoat-Fütterung vgl. DELPRAT, WHIPPLE, *J. biol. Chem.* **49**, 230. Hippursäure entsteht aus Benzoesäure im Organismus des Kaninchens auch nach Unterbindung der Gallenzufuhr (LEWIS, *J. biol. Chem.* **46**, 74). Findet sich im Harn nach Verabreichung von Benzoyl-d-glucuronsäure an Menschen und Hunde (QUICK, *J. biol. Chem.* **80**, 539).

Hippursäure findet sich ferner: Im Kaninchenharn nach subcutaner Injektion von Propylbenzol, n-Amyl-benzol, Methyl-phenyl-carbinol, Isoamyl-phenyl-keton, n-Hexyl-phenyl-keton und nach intraperitonealer Injektion von n-Hexyl-β-phenäthyl-keton (THIERFELDER, KLENK, *H.* **141**, 15). Im menschlichen Harn nach peroraler Verabreichung von Benzylalkohol oder dessen Estern (SNAPPER, GRÜNBAUM, STURKOP, *Bio. Z.* **155**, 168). Im Hundeharn nach Verfütterung von Acetophenon oder β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (QUICK, *J. biol. Chem.* **80**, 521). Im Harn von Fröschen nach subcutaner Injektion von β-Phenyl-propionsäure (KOMORI, Mitarb., *J. Biochem. Tokyo* **6**, 23; *C.* **1926** II, 787). Im Harn von Hunden und Katzen nach subcutaner Injektion von α-Benzyl-propionsäure oder α-Methyl-zimtsäure (KAY, RAPER, *Biochem. J.* **18**, 155, 157). Im Harn von Hunden nach Verfütterung von δ-Phenyl-n-valeriansäure, 4-Phenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1) oder 4-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) (QUICK, *J. biol. Chem.* **80**, 518). Im Kaninchenharn nach subcutaner Injektion von Diphenylenoxyd (CHRISTOMANOS, *H.* **181**, 182). Kann im Organismus von Kaninchen und Hunden aus dl-Phenylalanin auch ohne Beteiligung der Darmfäulnis gebildet werden (SEKINE, *H.* **164**, 227). Entsteht ferner aus Phenylalanin bei der Durchblutung der isolierten Hundeniere (SE., *H.* **164**, 229).

Hippursäure bildet sich bei zweitägigem Behandeln von 1.4-Dibenzoyl-2.5-dioxo-piperazin mit 1n-Natronlauge bei 37° (SASAKI, HASHIMOTO, *B.* **54**, 2691) oder mit 0,5n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (GOLDSCHMIDT, SCHÖN, *H.* **165**, 291). Bei der Umsetzung von 1-Benzoyl-theobromin mit Glycin in 0,5n-Natronlauge bei 20° (BERGMANN, ZERVAS, *H.* **175**, 153).

Zur Darstellung von Hippursäure aus Glykokoll und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (H 226) vgl. POSNER, SICHERT-MODROW, *B.* **63** [1930], 3083; INGERSOLL, BABCOCK, *Org. Synth.* **12** [1932], 40; Coll. Vol. II [1943], 328.

Physikalische Eigenschaften.

F: 190—191° (POSNER, SICHERT-MODROW, *B.* **63** [1930], 3084). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 643; *C.* **1928** II, 622. Hippursäure ist piezoelektrisch (ELINGS, TERPSTRA, *Z. Kr.* **67**, 282; HETTICH, SCHLEEDE, *Z. Phys.* **50**, 253; *C.* **1929** I, 1893). Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,02095 Mol/l (LARSSON, *Ph. Ch.* **127**, 244; vgl. a. ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569). Die Löslichkeit in Wasser wird durch Glycerin erhöht (ESCOLME, LEWIS, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 660; *C.* **1928** I, 1490). Über

Löslichkeit in Wasser, Äther und Chloroform vgl. auch PETERS, *H.* **159**, 313. Löslichkeit bei 25° in wäßr. Lösungen von Natriumacetat, Natriumformiat und Natriumchloracetat: LA., *Ph. Ch.* **127**, 244; von neutralem Natriumfumarat und Natrium-d-tartrat: LA., *Z. anorg. Ch.* **155**, 253. Löslichkeit in Alkohol und Chinolin und in einem äquimolekularen Gemisch beider: PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* **43**, 1755. Verteilung von Hippursäure zwischen Wasser und Äther bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 622; zwischen Glycerin und Aceton bei 25°: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 732. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: EDWARDS, *Soc.* **127**, 746; ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569. Adsorption aus wäßr. Lösungen an Eisen(III)-hydroxyd: SEN, *J. phys. Chem.* **31**, 526; an Chrom(III)-hydroxyd: SEN, *J. phys. Chem.* **31**, 929; an Kieselsäure-Gel: MEHROTRA, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **155**, 300. Flockung von kolloidaler Eisen(III)-hydroxyd-Lösung durch Hippurat-Ionen: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786. Dielektrizitäts-Konstante wäßr. Lösungen: BLÜH, *Ph. Ch.* **106**, 350. Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: REMESOW, *Bio. Z.* **207**, 77. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $2{,}2 \times 10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **155**, 252). Über Zerstäubungselektrizität wäßr. Lösungen vgl. ZEEHUISEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 1115; *C.* **1921** I, 929.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Hippursäure wird in wäßr. Lösung durch Luftsauerstoff im Sonnenlicht (PALIT, DHAR, *J. phys. Chem.* **32**, 1265) und bei Gegenwart von Eisen(II)-hydroxyd, Natriumsulfit, Kaliumstearat, Kaliumoleat und Gemischen von Kaliumstearat oder -oleat mit Harnstoff oder Glucose (P., DH., *J. phys. Chem.* **32**, 1669, 1670) oxydiert. Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung: BOTSTIBER, *Bio. Z.* **174**, 71. Hippursäure gibt bei der Einw. von Natriumcarbonat und -dicarbonat enthaltender Hypochlorit-Lösung Benzoesäure und Formaldehyd (ENGFELDT, *H.* **121**, 38). Geschwindigkeit der Einw. von alkal. Hypobromit-Lösung in Gegenwart verschiedener Mengen Natronlauge bei 0°: GOLDSCHMIDT, STEIGERWALD, *B.* **58**, 1352. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure in wäßr. Lösung und bei Gegenwart von Propylalkohol: ESCOLME, LEWIS, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 658; *C.* **1928** I, 1490.

Hippursäure wird durch das Ferment Hippuricase (Histozym) in Benzoesäure und Glykokoll gespalten. Ausführliche Angaben darüber s. bei C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl., Bd. II [Leipzig 1926], S. 780; Supplement [den Haag 1936], S. 594; B. TROLLE in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung [Leipzig 1941], S. 1982; vgl. ferner die Angaben über Vorkommen von Hippuricase im Eigelb von Hühnereiern (KOGA, *Bio. Z.* **141**, 437), im Mazerationssaft von Schweinenieren (UTZINO, *J. Biochem. Tokyo* **9**, 465; *C.* **1929** II, 581) und in einem Trockenpräparat aus menschlicher Placenta (MAEDA, *Bio. Z.* **143**, 361). Beschleunigende Wirkung von Hippursäure auf die Spaltung von Harnstoff durch Urease: ROCKWOOD, HUSA, *Am. Soc.* **45**, 2680; R., *Am. Soc.* **46**, 1643. Giftwirkung auf Pflanzenkeimlinge: BOKORNY, *Bio. Z.* **132**, 200, 203, 205, 207. Weitere Angaben über das physiologische Verhalten von Hippursäure s. bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 374.

Analytisches; Salze der Hippursäure.

Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Krystallform der Säure sowie des Blei- und Silbersalzes: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 372. — Kritik verschiedener Bestimmungsmethoden: KINGSBURY, SWANSON, *J. biol. Chem.* **48**, 13. Hippursäure läßt sich mit Alkali ohne Zusatz von Formaldehyd titrieren (JODIDI, *Am. Soc.* **48**, 752). Bestimmung im Harn durch Extraktion mit Essigester, Entfernung des mitextrahierten Harnstoffs und Ermittlung des Stickstoffgehalts nach KJELDAHL: SNAPPER, LAQUEUR, *Arch. néerl. Physiol.* **6**, 53; *C.* **1922** IV, 16; *Bio. Z.* **145**, 34; durch Hydrolyse mit Natronlauge und Magnesiumoxyd, Extraktion der entstandenen Benzoesäure mit Chloroform und Titration mit Natriumäthylat-Lösung: K., Sw., *J. biol. Chem.* **48**, 16; K., *Arch. internal Med.* **32**, 176; *Ber. Physiol.* **22**, 430; *C.* **1924** I, 2726. Bestimmung durch Hydrolyse mit Natronlauge, Ausschütteln der Benzoesäure mit einer begrenzten Menge Petroleum (Kerosin) oder Toluol, Zugabe von Alkohol und Titration mit wäßr. Alkalilauge (wobei die Verteilung der Benzoesäure zwischen Wasser und dem angewandten Lösungsmittel berücksichtigt werden muß): WARTH, DAS GUPTA, *Biochem. J.* **22**, 624. Bestimmung durch Extraktion mit Äther, Hydrolyse mit konz. Salzsäure und Bestimmung des Glycins durch Formoltitration nach VAN SLYKE: QUICK, *J. biol. Chem.* **67**, 480; BEZNÁK, *Bio. Z.* **205**, 410. Bestimmung im Harn neben Phenacetursäure: WAYNE, *Biochem. J.* **22**, 185; neben Benzoylglucuronsäure: GRIFFITH, *J. biol. Chem.* **69**, 198.

Saures Ammoniumsalz $NH_4C_9H_8O_3N + C_9H_9O_3N + H_2O$ (H 229). Ist ein Gemisch aus neutralem Ammoniumsalz und Hippursäure (CORFIELD, MELHUISH, *Pharm. J.* **111**, 97; *C.* **1923** III, 1011). — Hydroxylaminsalz $NH_2 \cdot OH + C_9H_9O_3N$. Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 68° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther. — Lithiumsalz $LiC_9H_8O_3N + 2H_2O$. Krystalle (C., M.). — Natriumsalz $NaC_9H_8O_3N + 1{,}5\,H_2O$ (vgl. H 229; E I 109). Krystalle (aus Alkohol). Gibt beim Trocknen über Schwefelsäure 0,5 Mol Wasser ab (C., M.). Lösungsvermögen wäßr.

Lösungen für Isoamylalkohol bei 18°: TRAUBE, SCHÖNING, WEBER, *B.* **60**, 1810. — Kaliumsalz $KC_9H_8O_3N + H_2O$ (H 229; vgl. E I 109). Zerfließlich (C., M.).

Hippursäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 230). F: 67° (BOLIN, *Z. anorg. Ch.* 177, 248). — Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig Hexahydrohippursäure-äthylester (LANGENBECK, HUTSCHENREUTER, *H.* **182**, 310). Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Salzsäure, Essigsäure oder Acetatpuffer bei 25°: B. Das Stabilitätsmaximum liegt bei 25° bei p_H 4,4 (B.). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbad 5-Äthoxy-2-phenyl-oxazol (Syst. Nr. 4223) (KARRER, GRÄNACHER, *Helv.* 7, 772; K., Mitarb., *Helv.* 8, 211); analog bildet sich beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid 5-Äthoxy-2-phenyl-thiazol (Syst. Nr. 4223) (MIYAMICHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 528, S. 18; *C.* **1926** I, 3402), während beim Kochen mit Phosphorpentasulfid in Benzol Thiohippursäure-äthylester (S. 291) entsteht (GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* 48, 2903). Hippursäureäthylester gibt bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in Anisol Benzaminomethyl-diäthyl-carbinol und reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid (THOMAS, BETTZIECHE, *H.* **140**, 289).

Verbindung $C_{18}H_{14}O_4N_2$ (H 230). Die von RÜGHEIMER (*B.* **21** [1888], 3325; vgl. a. CURTIUS, LENHARD, *J. pr.* [2] **70**, 240) geäußerte Auffassung als 2.4-Bis-benzamino-cyclobutandion-(1.3) $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot HC{<}^{CO}_{CO}{>}CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 1874) wird von KARRER (Priv.-Mitt.) bestätigt.

Hippursäure-phenylester $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_6H_5$.

Anhydro-hippursäurephenylester $C_{15}H_{11}O_2N$ (H 234). Die im Hauptwerk wiedergegebene Formulierung dieser Verbindung als 5-Phenoxy-2-phenyl-oxazol $\begin{matrix} C_6H_5\cdot O\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \\ HC\text{———}N \end{matrix}$ wird bestätigt (KARRER, GRÄNACHER, *Helv.* 7, 767).

Hippursäure-benzylester $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 234). *B.* Man erwärmt Hippurylchlorid mit Benzylalkohol 10 Minuten auf dem Wasserbad und anschließend kurze Zeit auf 130° (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* **12**, 361). — F: 91—92°. — Liefert bei der Spaltung mit Salzsäure Hippursäure und Benzylchlorid.

Hippursäure-[4-brom-phenacylester] $C_{17}H_{14}O_4NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4.ω-Dibrom-acetophenon und Natriumhippurat in siedendem verdünntem Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* **42**, 1049). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 151°. Löslichkeit in 52%igem Alkohol: J., R.

Hippursäure-chlorid, Hippurylchlorid $C_9H_8O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COCl$ (H 235; E I 109). Die Isolierung bei der Darstellung aus Hippursäure und PCl_5 in Acetylchlorid (H 235) erfolgt zweckmäßig durch Extraktion mit Chloroform (GRÄNACHER, SCHELLING, SCHLATTER, *Helv.* 8, 879). — Das bei der Einw. verschiedener Reagenzien entstehende Kondensationsprodukt (vgl. E I 109) ist nicht 1.4-Dibenzoyl-2.5-dioxo-piperazin, sondern 2.4-Bis-benzamino-cyclobutandion-(1.3) (Syst. Nr. 1874) (KARRER, Priv.-Mitt.); es entsteht auch bei der Einw. von Kupferpulver und trockenem Pyridin auf Hippurylchlorid anfangs bei 70°, dann bei Zimmertemperatur (K., Mitarb., *Helv.* **11**, 238; K., Priv.-Mitt.). Hippurylchlorid liefert mit Diazomethan in absol. Äther 5-Oxy-2-phenyl-1.3-oxazin $C_6H_5\cdot C{<}^{N\cdot CH_2}_{O\cdot CH}{>}C\cdot OH$ (Syst. Nr. 4279) (K., WIDMER, *Helv.* 8, 204).

Hippursäureamid, Hippuramid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 236; E I 109). Liefert beim Erwärmen mit PCl_5 und absol. Äther 2-Phenyl-imidazolon-(5) (KARRER, GRÄNACHER, *Helv.* 7, 780).

Hippursäure-äthylamid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von Hippursäureäthylester mit 33%iger alkoholischer Äthylamin-Lösung (KARRER, GRÄNACHER, *Helv.* 7, 779). — Krystalle (aus Wasser). F: 147—148° (K., G.). — Gibt mit PCl_5 in siedendem Chloroform 5(?)-Chlor-1-äthyl-2-phenyl-imidazol (K., G.). Liefert mit Phosphorpentoxyd in Chloroform auf dem Wasserbad die Verbindung $\begin{matrix} N\text{——}CH\cdot C(C_6H_5){:}N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C{:}N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. Nr. 4298) (G., *Helv.* 8, 869).

Hippursäure-diäthylamid $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Hippursäureäthylester mit Diäthylamin (GRÄNACHER, *Helv.* 8, 217). — Blättrige Krystalle (aus wäßr. Methanol). F: 80—81°.

Hippurylguanidin $C_{10}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot NH_2$. *B.* Aus Hippursäure-äthylester und Guanidin (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **180**, 87). — Nadeln (aus

Wasser unterhalb 60°). F: 183° (Zers.). — Zersetzt sich in wäßr. Lösung oberhalb 60°. — Pikrat. Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 320°. Schwer löslich.

Benzoyl-glycyl-glycin, Benzoyl-diglycin, Hippurylglycin $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 237). *B.* Aus Glycylglycin und Benzoylchlorid in Äther + verd. Natronlauge unter Kühlung (IMAI, *H.* **136**, 206). — Hippurylglycin wird durch Trypsin (HUGOUNENQ, LOISELEUR, *C. r.* **181**, 150) und Mazerationssaft von Schweinenieren (UTZINO, *J. Biochem. Tokyo* **9**, 465; *C.* **1929** II, 581) gespalten. Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin-Kinase bei 30° und p_H 8,4: WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, *B.* **61**, 644. Spaltung durch verschiedene Pankreaspräparate: U., *J. Biochem. Tokyo* **9**, 483; *C.* **1929** II, 581. Hefepolypeptidase (GRASSMANN, DYCKERHOFF, *H.* **175**, 37), Erepsin (aus Schweinedarm) (IMAI; v. EULER, JOSEPHSON, *H.* **157**, 136), Rindermuskel- und Schweineleberpreßsaft sowie Kaninchenmuskel- und Kaninchenlebermazerationssaft (U., *J. Biochem. Tokyo* **9**, 465) wirken auf Hippurylglycin nicht ein.

Hippurylglycin-methylester $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von Hippurylglycin mit 2%iger methylalkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* **178**, 287). — Halbfester Sirup (aus Wasser). F: 78—82°. — Zersetzt sich bei der Destillation im Hochvakuum.

Hippurylglycin-äthylester $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 237; E I 110). Gibt mit PCl_5 in Chloroform 5-Chlor-2-phenyl-imidazol-essigsäure-(1)-äthylester (GRÄNACHER, SCHELLING, SCHLATTER, *Helv.* 8, 880). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther entsteht ein Alkohol, der beim Kochen in schwefelsaurer Lösung Diphenylacetaldehyd liefert (BETTZIECHE, *H.* **161**, 189).

Benzoyl-diglycyl-glycin, Hippuryl-glycyl-glycin $C_{13}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 237). *B.* Aus Diglycylglycin und Benzoylchlorid in Äther + verd. Natronlauge unter Kühlung (IMAI, *H.* **136**, 208). — F: 216—217° (unkorr.) (I.), 218° bis 219° (GRÄNACHER, *Helv.* 8, 791). — Liefert beim Erhitzen mit 1%igem alkoholischem Ammoniak auf 175—185° im Rohr Benzoyl-diglycyl-glycin-äthylester (GRÄNACHER, *Helv.* 8, 791). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad 1-[Benzoyl-diglycyl]-2-thio-hydantoin (SCHLACK, KUMPF, *H.* **154**, 134, 153). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin-Kinase bei 30° und p_H 8,4: WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, *B.* **61**, 644; durch Erepsin bei 37° und p_H 7,4 bzw. 8,0: I.; vgl. dagegen W.-L., KL. Wird durch Hefepolypeptidase nicht gespalten (GRASSMANN, DYCKERHOFF, *H.* **175**, 37).

Benzoyl-diglycyl-glycin-äthylester $C_{15}H_{19}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 238). *B.* Beim Erhitzen von Benzoyl-diglycyl-glycin mit ca. 1%igem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 175—185° (GRÄNACHER, *Helv.* 8, 791). — Krystalle (aus Wasser). F: 175—176°.

Benzoyl-triglycyl-glycin, Hippuryl-diglycyl-glycin $C_{15}H_{18}O_6N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 238). *B.* Aus Triglycylglycin und Benzoylchlorid in Äther + verd. Natronlauge (IMAI, *H.* **136**, 210) oder in Natriumcarbonat-Lösung unter Kühlung (ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **173**, 257). — F: 237—238° (unkorr.) (I.). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n- und 0,5n-Natronlauge bei 16° und 37°: A., S., *H.* **173**, 253. — Geschwindigkeit der Spaltung durch Erepsin bei p_H 7,55 und 37°: I.; vgl. dagegen WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, *B.* **61**, 644.

Benzoyl-tetraglycyl-glycin, Hippuryl-triglycyl-glycin $C_{17}H_{21}O_7N_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 238). *B.* Aus Tetraglycylglycin und Benzoylchlorid in Äther + verd. Natronlauge (IMAI, *H.* **136**, 212). — Zersetzt sich bei 260—263° (unkorr.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n- und 0,5n-Natronlauge bei 16° und 37°: ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **173**, 254. — Geschwindigkeit der Spaltung durch Erepsin bei p_H 7,6 und 37°: I.; vgl. dagegen WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, *B.* **61**, 644. Wird durch Trypsin-Kinase bei p_H 8,4 und 30° nicht angegriffen (W.-L., KL.).

Benzoyl-pentaglycyl-glycin, Hippuryl-tetraglycyl-glycin $C_{19}H_{24}O_8N_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 238). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n- und 0,5n-Natronlauge bei 16° und 37°: ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **173**, 255.

Benzoyl-diglycyl-[α-amino-isobuttersäure] $C_{15}H_{19}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge beim Behandeln von Glycyl-[α-amino-isobuttersäure] mit Hippursäureazid in verd. Natronlauge und vorsichtigen Ansäuern des Reaktionsgemisches mit 25%iger Salzsäure unter starker Kühlung (SCHLACK, KUMPF, *H.* **154**, 168). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus sauer.

Benzoyl-glycyl-dl-alanin-äthylester, Hippuryl-dl-alanin-äthylester $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 240). Bei der Umsetzung des Hydrochlorids mit Phenylmagnesiumbromid in Äther, Zersetzung des Reaktionsgemisches mit eiskalter verdünnter

Salzsäure und Hydrolyse des Reaktionsprodukts durch Kochen mit 15%iger Schwefelsäure und wenig Alkohol erhält man α.α-Diphenyl-aceton (BETTZIECHE, *H.* **161**, 180, 184).

Benzoyl-glycyl-dl-valin, Hippuryl-dl-valin $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Glycyl-dl-valin und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung (ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 221; *C.* **1929** I, 2320). — Krystalle (aus Wasser). F: 135—136° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., R., SCH., *Fermentf.* **10**, 227.

Benzoyl-glycyl-dl-leucin-äthylester, Hippuryl-dl-leucin-äthylester $C_{17}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Leucinäthylester und Hippurylchlorid in absol. Äther unter Kühlung (GRÄNACHER, SCHELLING, SCHLATTER, *Helv.* 8, 882). — Zähflüssige honiggelbe Masse, die nach langem Aufbewahren erstarrt. Löslich in Äther, Chloroform und Alkohol. — Nicht unzersetzt destillierbar.

Benzoyl-glycyl-dl-leucin-äthylamid, Hippuryl-dl-leucin-äthylamid $C_{17}H_{25}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei zweitägigem Aufbewahren von Benzoyl-glycyl-dl-leucin-äthylester mit wasserfreiem Äthylamin im Rohr (GRÄNACHER, SCHELLING, SCHLATTER, *Helv.* 8, 883). — Nadeln (aus Eisessig). F: 209°. Löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Eisessig und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. — Wird bei 10-stdg. Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 170—180° nicht verändert (G., *Helv.* 8, 790).

Benzoyl-glycyl-dl-leucyl-glycin, Hippuryl-dl-leucyl-glycin $C_{17}H_{23}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycyl-dl-leucyl-glycin und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **174**, 208). — Krystalle (aus Wasser). F: 177°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Methanol, löslich in Aceton und Wasser, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1n-Natronlauge bei 38°: A., M., *H.* **174**, 198.

Inakt. Benzoyl-glycyl-leucyl-leucin, inakt. Hippuryl-leucyl-leucin $C_{21}H_{31}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Glycyl-leucyl-leucin und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **174**, 208). — Amorph. F: 117—118°. Sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol, sehr schwer in Äther und Wasser, unlöslich in Petroläther und Ligroin. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1n-Natronlauge bei 38°: A., M., *H.* **174**, 199.

Tribenzoylderivat der Dicyandiamid-essigsäure $C_{25}H_{18}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dicyandiamid-essigsäure (E II 4, 793) und Benzoylchlorid in Pyridin (FROMM, *A.* **442**, 146). — Bräunliche Krystalle. Zersetzt sich bei 196—202° unter Rotfärbung. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser und Äther. — Verändert sich beim Lösen in konz. Schwefelsäure.

N-Benzoyl-iminodiessigsäure, Benzamid-N.N-diessigsäure, Benziminodiessigsäure $C_{11}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des Dimethylesters mit Barytwasser bei Zimmertemperatur (DUBSKY, *B.* **54**, 2670). Neben überwiegenden Mengen Benziminodiacetamid beim Kochen von Benziminodiacetonitril mit Barytwasser (D.). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 88—90°. Löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Äther und Benzol. — Kupfersalz $CuC_{11}H_9O_5N + H_2O$. Hellblaues Pulver. Kaum löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. — Bariumsalz $BaC_{11}H_9O_5N + 1{,}5H_2O$. Blättchen (aus Wasser).

Dimethylester $C_{13}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln von Iminodiessigsäure-dimethylester-hydrochlorid mit Benzoylchlorid und Natriumdicarbonat-Lösung (DUBSKY, *B.* **54**, 2669). — Prismen (aus Alkohol). F: 73—76°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Wasser.

Monoamid $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 111). *B.* Aus Benziminodiacetonitril beim Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit Barytwasser (DUBSKY, *B.* **54**, 2672). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190—191°. Löslich in Wasser und Alkohol.

Diamid, Benziminodiacetamid $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ (E I 111). *B.* Beim Leiten von Ammoniak in eine alkoh. Lösung von Benziminodiessigsäure-dimethylester unter Kühlung (DUBSKY, *B.* **54**, 2671).

Dinitril, Benziminodiacetonitril $C_{11}H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CN)_2$ (E I 111). Bei der Darstellung aus Iminodiessigsäure-dinitril und Benzoylchlorid in Benzol (E I 111) läßt sich die Ausbeute durch Erhitzen auf 110—120° unter Rückfluß erhöhen (DUBSKY, *B.* **54**, 2668). — Blättchen aus Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbad Benziminodiessigsäure-monoamid, beim Kochen mit Barytwasser Benziminodiessigsäure-monoamid und geringe Mengen Benziminodiessigsäure.

g) Kupplungsprodukte aus Benzamid und weiteren acyclischen Oxy-carbonsäuren.

α-Benzamino-propionsäure, Benzoylalanin $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Benzamino-propionsäure, Benzoyl-l(+)-alanin*** $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 248; E I 111 als Benzoyl-d-alanin bezeichnet). Liefert bei der Einw. von PCl_5 in Acetylchlorid bei 0° Benzoyl-dl-alanylchlorid (KARRER, DALLA VEDOVA, *Helv.* **11**, 368). — Wird durch Hippuricase in l(+)-Alanin und Benzoesäure gespalten; vgl. dazu die S. 175 bei Hippursäure zitierte Literatur.

Methylester $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem nicht näher beschriebenen Methylester des l(+)-Alanins und Benzoylchlorid in Pyridin (FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1555). Beim Aufbewahren einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Benzoyl-l(+)-alanin in Methanol (F., RH., *B.* **57**, 1554). — Krystalle (aus Wasser oder Ligroin). F: 58°. $[\alpha]_{578}^{19}$: +6,6°, +3,4° und +1,7° (Tetrachloräthan; p=5,4, 15,7 und 34); $[\alpha]_{578}^{20}$: —4,6° und —1,3° (Pyridin; p=19,6 und 48,5). Rotationsdispersion von Lösungen in Tetrachloräthan und Pyridin: F., RH.

Äthylester $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1555). — F: 97—98°. $[\alpha]_{578}^{20}$: +44,7°, +25,7° und +17,6° (Tetrachloräthan; p=4,4, 17,3 und 32,6) bzw. +5,2° (Pyridin; p=27 oder 42). Rotationsdispersion von Lösungen in Tetrachloräthan und Pyridin: F., RH.

Amid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Ammoniak auf Benzoyl-[l(+)-alanin]-äthylester (FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1555). — Krystalle (aus Eisessig). F: 228—229°. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Eisessig und Ameisensäure. $[\alpha]_{578}^{20-21}$: +38,0°, +42,2° und +44,4° (Ameisensäure; p=1,5, 4,9 und 9,3). Rotationsdispersion von Lösungen in Ameisensäure: F., RH.

Rechtsdrehender β-Chlor-α-benzamino-propionsäure-methylester, N-Benzoyl-β-chlor-[l(+)-alanin]-methylester $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-[l(+)-alanin]-methylester-hydrochlorid (E II 4, 812) und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung unter Eiskühlung (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 317). — Nadeln (aus Ligroin). F: 114°. Leicht löslich in siedendem Ligroin und Alkohol, schwerer in Äther. $[\alpha]_D^{18}$: +16,2° (absol. Alkohol; p=1,1). — Liefert bei der Umsetzung mit Natriummalonester in Alkohol oder Benzol auf dem Wasserbad und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit siedender 25%iger Salzsäure dl-Glutaminsäure.

b) ***Linksdrehende α-Benzamino-propionsäure, Benzoyl-d(—)-alanin*** $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 248; E I 112 als Benzoyl-l-alanin bezeichnet). *B.* Bei der Einw. von Takadiastase auf Benzoyl-dl-alanin, neben l(+)-Alanin (NEUBERG, LINHARDT, *Bio. Z.* **147**, 375; HAPPERT, *Bio. Z.* **149**, 511). — F: 164—165° (ISHIBASHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 41; *C.* **1926** I, 1794). — Gibt beim Aufbewahren mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid bei 0° linksdrehendes 1-Benzoyl-5-methyl-2-thio-hydantoin (SJOLLEMA, SEEKLES, *R.* **45**, 234).

c) ***Inakt. α-Benzamino-propionsäure, Benzoyl-dl-alanin*** $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 248). Bei der Einw. von Takadiastase erhält man l(+)-Alanin, Benzoesäure und Benzoyl-d(—)-alanin (NEUBERG, LINHARDT, *Bio. Z.* **147**, 374; HOPPERT, *Bio. Z.* **149**, 512). Wird nach Verfütterung an Kaninchen im Harn zum Teil unverändert, zum Teil in Form von Hippursäure ausgeschieden (GRIFFITH, CAPPEL, *J. biol. Chem.* **66**, 687). Wird durch Hippuricase aus Kaninchendarm gespalten (G., C.).

Äthylester $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 248; E I 112). Gibt bei der Einw. von Phosphorpentasulfid 5-Äthoxy-4-methyl-2-phenyl-thiazol (Syst. Nr. 4223) (MIYAMICHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 528, S. 18; *C.* **1926** I, 3402). Bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid entsteht Diäthyl-[α-benzamino-äthyl]-carbinol (THOMAS, BETTZIECHE, *H.* **140**, 289).

Chlorid, Benzoyl-dl-alanylchlorid $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$ (H 248; E I 112). *B.* Aus Benzoyl-l(+)-alanin und PCl_5 in Acetylchlorid bei 0° (KARRER, DALLA VEDOVA, *Helv.* **11**, 368).

Isoamylamid, Benzoylalanyldecarboxyleucin $C_{15}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Alanin-isoamylamid (E II 4, 820) nach SCHOTTEN-BAUMANN (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 353). — Krystalle (aus Essigester). F: 112—113° (v. B., M.). — Wird durch Trypsin und Trypsin-Kinase bei 30° und p_H 8,4 nicht gespalten (WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, SCHÄFFNER, *B.* **61**, 2095, 2096).

Benzoyl-dl-alanyl-glycin $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 249; E I 112). *B.* Aus dl-Alanylglycin und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung bei Zimmertemperatur (GOLDSCHMIDT, STEIGERWALD, *B.* **58**, 1352). — F: 161° (G., ST.). —

Geschwindigkeit der Einw. von alkal. Hypobromit-Lösung bei 0°: G., ST. Ist beständig gegen 2%ige Natronlauge bei Zimmertemperatur (G., SCHÖN, *H.* 165, 290).

Höherschmelzendes inakt. Benzoyl-alanyl-alanin $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 249). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad 1-Benzoylalanyl-5-methyl-2-thio-hydantoin (SCHLACK, KUMPF, *H.* 154, 149).

β-Benzamino-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 250). F: 133° (KARRER, MIYAMICHI, *Helv.* 9, 337). — Zersetzt sich bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode unter Ammoniak-Entwicklung (FICHTER, SCHMID, *Helv.* 8, 712).

Äthylester $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Benzamino-propionsäure und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (KARRER, MIYAMICHI, *Helv.* 9, 337). — Öl. Kp_3: 184—186° (K., M.). — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbad 6-Äthoxy-2-phenyl-1.3-oxazin (K., M.). Gibt mit Phosphorpentasulfid beim Erhitzen in Benzol auf 100° β-Thiobenzamino-propionsäure-äthylester, beim Zusammenschmelzen bei 120—140° 6-Äthoxy-2-phenyl-1.3-thiazin (MIYAMICHI, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 114; *C.* 1928 II, 1887).

Äthylamid $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester und alkoh. Äthylamin-Lösung bei Zimmertemperatur (MIYAMICHI, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 115; *C.* 1928 II, 1887). — Prismen (aus Wasser). *F*: 138°. — Gibt beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Chloroform 6-Oxo-1-äthyl-2-phenyl-tetrahydropyrimidin. Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform entsteht 6-Chlor-1-äthyl-2-phenyl-dihydropyrimidin-hydrochlorid.

Benzamid-N-essigsäure-N-[β-propionsäure]-diäthylester, Benzoylimino-essigsäure-β-propionsäure-diäthylester $C_{16}H_{21}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Imino-essigsäure-β-propionsäure-diäthylester (E II 4, 829) mit Benzoylchlorid in wenig Benzol (RUZICKA, SEIDEL, *Helv.* 5, 720). — Siedet unter 0,33 mm Druck bei 170—180°.

Benzamid-N.N-di-[β-propionsäure]-diäthylester, N-Benzoyl-β.β'-imino-dipropionsäure-diäthylester $C_{17}H_{23}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RUZICKA, FORNASIR, *Helv.* 3, 817). — Dickflüssiges Öl. $Kp_{0,2}$: 198° (R., F.). — Liefert beim Kochen mit Natrium in Xylol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure γ-Piperidon (isoliert als Dibenzylidenverbindung) (R., SEIDEL, *Helv.* 5, 720).

In alkalischer Lösung rechtsdrehende α-Benzamino-buttersäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ (H 251). Wird durch Hippuricase (Histozym) aus Muskeln und Nieren gespalten (SMORODINZEW, *H.* 124, 132).

Inakt. [α-Benzamino-butyryl]-[α-amino-buttersäure] $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Amino-butyryl]-[dl-α-amino-buttersäure] und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* 9, 434; *C.* 1928 II, 573). — Blättchen (aus Wasser). F: 189—190°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Methanol, ziemlich schwer in Essigester, schwer in kaltem Wasser, Äther, Petroläther und Toluol. — Geschwindigkeit der Verseifung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., B., *Fermentf.* 9, 437. — Wird durch Pankreasextrakt nicht gespalten.

β-Benzamino-butyronitril $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus β-Amino-butyronitril und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 32, 258; *C.* 1924 I, 1668). — Krystalle (aus Wasser). F: 118—119°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

α-Chlor-β-benzamino-buttersäure $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Chlor-β-amino-buttersäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (COLEMAN, MULLINS, *Am. Soc.* 51, 938). — Krystalle (aus Wasser). F: 174—174,5° (unkorr.).

γ-Benzamino-buttersäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Amino-buttersäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (PETERS, *H.* 159, 312). — Krystalle (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol). F: 88—89° (P.), 79—80° (ZEMPLÉN, CSÜRÖS, *B.* 62, 2120). 1 Tl. löst sich in 79 Tln. kaltem Wasser, 90 Tln. kaltem Äther und 122 Tln. kaltem Chloroform; leicht löslich in Methanol, Alkohol und Essigester (P.); löslich in Alkohol, Methanol, Aceton und heißem Benzol, schwer löslich in heißem Benzin (Z., Cs.). — Das Natriumsalz gibt mit Bleiacetat eine schwache, mit Quecksilberacetat, Kupfersulfat und Silbernitrat eine deutliche Fällung (P.). — Wird vom Hund nach subcutaner Injektion zum größten Teil unverändert ausgeschieden (P.). Verhalten bei der Durchspülung der isolierten Hundeleber: P.

α-Benzamino-isobuttersäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (H 251; E I 112). Wird durch Hippuricase (Histozym) nicht gespalten (GRIFFITH, CAPPEL, *J. biol. Chem.* 66, 688).

Methylamid $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 4.4-Dimethyl-2-phenyl-oxazolon-(5) (Syst. Nr. 4279) mit 33%iger alkoholischer Methylamin-Lösung auf dem Wasserbad (GRÄNACHER, MAHLER, *Helv.* **10**, 262). — Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 140—142°.

[α-Benzamino-isobutyryl]-glycinäthylester $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4.4-Dimethyl-2-phenyl-oxazolon-(5) mit Glycinäthylester in verd. Alkohol (GRÄNACHER, MAHLER, *Helv.* **10**, 261). — Nadeln (aus Benzol + wenig Ligroin). F: 123—124°.

β-Benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-n-valeriansäure und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung (ANZIEGIN, GULEWITSCH, *H.* **158**, 37). — Krystalle (aus Wasser). F: 145—146°. 1 Tl. löst sich bei 25° in 484 Tln. Wasser.

Inakt. γ-Benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 252; E I 113). 1 Tl. löst sich bei 25° in 221,8 Tln. Wasser (ANZIEGIN, GULEWITSCH, *H.* 158, 41).

δ-Benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$ (H 252; E I 113). *B.* Bei der Oxydation von N^{ε}-Benzoyl-l(+)-lysin mit Permanganat-Lösung bei 70° (GOLDSCHMIDT, KINSKY, *H.* **183**, 260). — F: 91,6—92,5° (G., K.). — Geschwindigkeit der Oxydation durch alkal. Natriumhypobromit-Lösung: BRIGL, HELD, HARTUNG, *H.* **173**, 142.

Chlorid $C_{12}H_{14}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot COCl$. *B.* Aus δ-Benzamino-n-valeriansäure und Thionylchlorid bei 20—35° (KANEWSKAJA, Ж. **59**, 641; *C.* **1928** I, 1026). — Nicht rein erhalten. Dickes, gelbliches, an der Luft rauchendes Öl. Leicht löslich in Xylol, schwer in Äther. — Liefert bei längerem Kochen in Äther oder Xylol sowie bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Xylol 1-Benzoyl-piperidon-(2) (Syst. Nr. 3179).

Amid $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 113). *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak in kaltem Xylol (KANEWSKAJA, Ж. **59**, 645; *C.* **1928** I, 1026). — Gibt bei kurzem Erwärmen mit alkal. Hypobromit-Lösung auf dem Wasserbad N-Benzoyl-tetramethylendiamin (S. 187).

δ-[Äthyl-benzoyl-amino]-n-valeriansäure $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-Äthylamino-valeriansäure und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (RUZICKA, *Helv.* **4**, 476). — Krystalle (aus Essigester). F: 97—98°.

Äthylester $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von δ-Äthylamino-n-valeriansäureäthylester-hydrochlorid mit Benzoylchlorid in Benzol (RUZICKA, *Helv.* **4**, 477). Aus δ-[Äthyl-benzoyl-amino]-n-valeriansäure und alkoh. Salzsäure (R.). — Dickflüssiges Öl. $Kp_{0,5}$: ca. 165°.

Benzoyl-dl-valyl-glycyl-glycin $C_{16}H_{21}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 155° (ABDERHALDEN, SAH, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 267; *C.* **1929** I, 2321).

ε-Benzamino-n-capronsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2H$ (H 253; E I 114). *B.* Durch katalytische Hydrierung von β-[γ-Benzamino-propyl]-acrylsäure (S. 183) in Alkohol (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 148; *C.* **1928** I, 1646). Durch Oxydation von N-Benzoylhexamethylenimin (Syst. Nr. 3040) mit Permanganat-Lösung bei 50° (A. MÜLLER, *B.* **61**, 569). — Darstellung aus ε-Amino-n-capronsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge bei 10°: MARVEL, Mitarb., *Am. Soc.* **46**, 2840; ECK, MA., *Org. Synth.* **19** [1939], 20; Coll. Vol. II [1943], 77. — F: 80° (ZEMPLÉN, CSÜRÖS, *B.* **62**, 2121), 80—81° (korr.) (MÜ.). Ziemlich leicht löslich in Essigester, schwer löslich in Benzol und heißem Wasser; leicht in verd. Natronlauge (MÜ.).

Äthylester $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Kochen des Nitrils mit alkoh. Salzsäure (RUZICKA, *Helv.* **4**, 478). — Krystalle. F: 35°. $Kp_{0,1}$: 184—186°.

Amid $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen des Nitrils mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KANEWSKAJA, Ж. **59**, 650; *C.* **1928** I, 1026). — Nadeln (aus Wasser). F: 140—141°. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit alkal. Hypobromit-Lösung auf dem Wasserbad N-Benzoyl-pentamethylendiamin (S. 188).

Nitril $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot CN$ (H 253). *Darst.* Durch 15-stdg. Kochen von N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (RUZICKA, *Helv.* **4**, 478). — Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphortribromid und Brom bei Siedetemperatur und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit siedender Bromwasserstoffsäure ε-Brom-n-capronsäure (MARVEL, Mitarb., *Am. Soc.* **46**, 2841).

Linksdrehende α-Brom-ε-benzamino-n-capronsäure $C_{13}H_{16}O_3NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von rechtsdrehender α-Amino-ε-benzamino-

n-capronsäure in 20%iger Bromwasserstoffsäure mit Brom und Stickoxyd unter Eiskühlung (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* **9**, 324, 327). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128,5—129°. $[\alpha]_D^{18,5}$: —29,2° (absol. Alkohol; p = 1,2). — Wird beim Erhitzen über den Schmelzpunkt racemisiert.

Inakt. α-Brom-ε-benzamino-n-capronsäure $C_{13}H_{16}O_3NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot CHBr\cdot CO_2H$ (H 253). *B.* Durch Erhitzen von linksdrehender α-Brom-ε-benzamino-n-capronsäure über den Schmelzpunkt (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* **9**, 327). — *Darst.* Aus ε-Benzamino-n-capronsäure durch Einw. von Brom und rotem Phosphor unter Ausschluß von Feuchtigkeit, zuerst unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad (MARVEL, Mitarb., *Am. Soc.* **46**, 2840; ECK, M., *Org. Synth.* **19** [1939], 18; Coll. Vol. II [1943], 74).

ε-[Methyl-benzoyl-amino]-n-capronsäure-äthylester $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch längeres Kochen von ε-Methylamino-n-capronsäure-äthylester-hydrochlorid mit Benzoylchlorid in Benzol (RUZICKA, *Helv.* **4**, 481). — Öl. Siedet im Hochvakuum bei ca. 170°.

α-Benzamino-isobutylessigsäure, α-Benzamino-isocapronsäure, Benzoyl-leucin $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***In alkalischer Lösung rechtsdrehende α-Benzamino-isobutylessigsäure, Benzoyl-l(—)-leucin,*** Benzoyl-l-leucin $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 253). Liefert mit PCl_5 in Acetylchlorid bei 0° Benzoyl-dl-leucyl-chlorid (KARRER, DALLA VEDOVA, *Helv.* **11**, 368). — Wird durch Hippuricase (Histozym) aus Hundemuskeln und aus Hunde-, Pferde- und Schweinenieren gespalten (SMORODINZEW, *H.* **124**, 134).

[Benzoyl-l(—)-leucin]-äthylester $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzoyl-l(—)-leucin mit alkoh. Salzsäure (KARRER, GRÄNACHER, *Helv.* **7**, 776). — Krystalle. Siedet im Hochvakuum zwischen 200° und 220° (K., G.). — Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther auf dem Wasserbad linksdrehendes 3-Benzamino-2.5-dimethylhexanol-(2) (K., JÄGGI, TAKAHASHI, *Helv.* 8, 362).

[Benzoyl-l(—)-leucyl]-l(—)-leucin, in alkalischer Lösung linksdrehendes Benzoyldileucin $C_{19}H_{28}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von [l-Leucyl]-l-leucin (E II 4, 868) mit 3 Mol Benzoylchlorid, 1 Mol 1n-Natronlauge und 7 Mol Natriumdicarbonat (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentforsch.* **9**, 526; *C* **1928** II, 580). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133°. Löslich in Alkohol, Äther und Essigester, unlöslich in Petroläther und Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —49,1° (1n-Natronlauge; c = 3,7).

[Benzoyl-l(—)-leucyl]-l(+)-glutaminsäure $C_{18}H_{24}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von [l-Leucyl]-l-glutaminsäure (E II 4, 910) mit Benzoylchlorid und Natriumdicarbonat-Lösung (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* **178**, 288). — Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

Dimethylester $C_{20}H_{28}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei wiederholtem Behandeln von [Benzoyl-l(—)-leucyl]-l(+)-glutaminsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* 178, 288). In geringer Menge durch Hydrolyse von Casein mit 1n-Natronlauge bei 37°, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid und 1n-Natronlauge und Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure (A., K., *H.* 178, 281, 289). — Flocken (aus Chloroform+Äther+Petroläther). Leicht löslich in Alkoholen und in Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. — Färbt sich an der Luft gelbbraun. Gibt beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure Benzoylleucin und Glutaminsäure.

b) ***Inakt. α-Benzamino-isobutylessigsäure, Benzoyl-dl-leucin*** $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 253). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad 1-Benzoyl-5-isobutyl-2-thio-hydantoin (SCHLACK, KUMPF, *H.* **154**, 148).

Benzoyl-dl-leucyl-chlorid $C_{13}H_{16}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot COCl$ (H 254). *B.* Aus Benzoyl-l(—)-leucin und PCl_5 in Acetylchlorid bei 0° (KARRER, DALLA VEDOVA, *Helv.* **11**, 368).

Benzoyl-dl-leucyl-glycin $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycylglycin und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung, neben anderen Produkten (SCHLACK, KUMPF, *H.* **154**, 141, 169). — Krystalle (aus Wasser oder Essigester). F: 163—164° (SCH., K.). — Wird durch 0,1n-Natronlauge bei 0° nicht verändert (GOLDSCHMIDT, SCHÖN, *H.* **165**, 290), durch 1n-Natronlauge bei 38° in Benzoyl-dl-leucin übergeführt (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* 174, 204). Geschwindigkeit der Spaltung durch Natronlauge bei 38—40°: A., SICKEL, *H.* **170**, 142, 143; A., M., *H.* **174**, 197, 200, 203. Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad 1-[Benzoyl-dl-leucyl]-2-thio-hydantoin (SCH., K., *H.* **154**, 146). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin-Kinase bei Gegenwart und Abwesenheit von Aminen und Aminosäuren bei 37°: A., RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.*

10, 237, 247; *C.* 1929 I, 2320. Spaltung durch Pankreassaft und gereinigtes Trypsin: KAWAI, *J. Biochem. Tokyo* 10, 277; *C.* 1929 II, 581.

Äthylester $C_{17}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Benzoyl-dl-leucyl-glycin mit äthylalkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* 178, 287). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145—146°. Kp_3: ca. 220°.

Benzoyl-dl-leucyl-glycyl-l(+)-alanin $C_{18}H_{25}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 38—40°: ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* 170, 144.

Inakt. Benzoyl-leucyl-alanyl-glycin A $C_{18}H_{25}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 254). Wird durch 0,1n-Natronlauge bei 0° kaum angegriffen (GOLDSCHMIDT, SCHÖN, *H.* 165, 290).

Inakt. Benzoyl-leucyl-[β-amino-buttersäure] $C_{17}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Leucyl-[β-amino-buttersäure] und Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung bei —5° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* 10, 201; *C.* 1929 I, 2318). — Prismen (aus Wasser). F: 182°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leichter in Chloroform, sehr leicht in Methanol und Alkohol. — Wird durch 1n-Natronlauge, durch Erepsin und durch Trypsin-Kinase bei 37° nicht gespalten.

Inakt. Benzoyl-leucyl-leucin $C_{19}H_{28}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Leucylleucin bei der Einw. von Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* 174, 207). — Amorph (aus verd. Alkohol). F: 185°. Sehr schwer löslich in Äther und Wasser, leicht in Alkohol. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 100°: A., M., *H.* 174, 198, 204.

Inakt. α-Benzamino-önanthsäure $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Amino-önanthsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge + Natriumdicarbonat-Lösung bei Zimmertemperatur (ABDERHALDEN, GLAUBACH, *Fermentf.* 6, 350; *C.* 1923 I, 773). — Krystallinische Masse (aus alkal. Lösung durch Salzsäure gefällt). F: 124—126° (unkorr.). Sehr schwer löslich in siedendem Ligroin und siedendem Wasser, sehr leicht in anderen Lösungsmitteln.

ζ-Benzamino-önanthsäure $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_6\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [ε-Benzamino-n-amyl]-malonsäure auf 145—150° (ZEMPLÉN, CSÜRÖS, *B.* 62, 2123). — Krystalle (aus Chloroform + Benzol). F: 81—82°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in warmem Benzol, fast unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

5-Benzamino-penten-(1)-carbonsäure-(1), β-[γ-Benzamino-propyl]-acrylsäure $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Benzamino-butyraldehyd und Malonsäure in Pyridin + wenig Piperidin (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, 148; *C.* 1928 I, 1646). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 108—109°. — Liefert bei der katalytischen Hydrierung in Alkohol ε-Benzamino-n-capronsäure.

Inakt. α-Benzamino-β-oxy-propionsäure, N-Benzoyl-dl-serin $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$ (H 255). *B.* Bei 12-stdg. Aufbewahren von O-Benzoyl-dl-serin (S. 155) mit 1 Mol 1n-Natronlauge (BERGMANN, MIEKELEY, *H.* 140, 141) oder von O-Benzoyl-dl-serin-methylester mit 2,5 Mol 1n-Natronlauge (B., Mitarb., *H.* 143, 119).

Methylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N-Benzoyl-dl-serin mit Diazomethan in Äther (BERGMANN, MIEKELEY, *H.* 140, 135). — Sirup. — Zersetzt sich teilweise bei der Destillation unter 1 mm Druck. Geht beim Behandeln mit Thionylchlorid unter Kühlung in das Hydrochlorid des 2-Phenyl-Δ^2-oxazolin-carbonsäure-(4)-methylesters über.

Amid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Ammoniak auf salzsauren O-Benzoyl-dl-serin-methylester (BERGMANN, Mitarb., *H.* 143, 119). — F: 164°.

N.N'-Dibenzoyl-l(—)-cystin $C_{20}H_{20}O_6N_2S_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S—]_2$ (H 256; E I 114). Darstellung aus l(—)-Cystin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung: GORTNER, HOFFMAN, *Am. Soc.* 43, 2200; WOLF, RIDEAL, *Biochem. J.* 16, 548. — F: 181° (unkorr.) (G., H., *J. biol. Chem.* 72, 438), 189° (W., R.; ZOCHER, ALBU, *Koll.-Z.* 46, 28; *C.* 1928 II, 2335). Das Dibenzoylderivat eines aus Nierensteinen isolierten Cystins schmolz bei 160° (G., H., *J. biol. Chem.* 72, 438). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,48\cdot 10^{-3}$ (potentiometrisch bestimmt) (W., R.). Über Gelbildung und kolloidchemische Untersuchungen an Dibenzoylcystin-Gelen vgl. G., H., *Am. Soc.* 43, 2200; W., R.; Z., A. — Wird im Kaninchenorganismus nach Verfütterung schwieriger oxydiert als Cystin (LEWIS, UPDEGRAFF, MCGINTY, *J. biol. Chem.* 59, 60). — Natriumsalz. Bildet kein Gel (W., R.).

N.N'-Dibenzoyl-dl-cystin $C_{20}H_{20}O_6N_2S_2$ = $[C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S—]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* **72**, 438). — Tafeln. F: ca. 168° (unkorr.).

Rechtsdrehende γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure, d-γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure $C_{11}H_{13}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht bei der Spaltung von inakt. γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure mit Hilfe von Brucin, neben der linksdrehenden Form und Molekülverbindungen aus rechtsdrehender und linksdrehender Form (s. u.) (TOMITA, SENDJU, *H.* **169**, 269; BERGMANN, LISSITZIN, *B.* **63** [1930], 312). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 78—80°, wasserfrei bei 116° (T., S.). $[\alpha]_D^{20}$: +10,0° (Wasser; c = 4, berechnet auf wasserhaltige Substanz) (T., S.), +22° (in 0,5n-Natronlauge) (B., L.).

Linksdrehende γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure, l-γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure $C_{11}H_{13}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* s. bei der rechtsdrehenden Form. — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 80—81°, wasserfrei bei 114° (TOMITA, SENDJU, *H.* **169**, 267). $[\alpha]_D^{20}$: —11,8° (Wasser; c = 4, berechnet auf wasserhaltige Substanz) (T., S.), —22° (in 0,5n-Natronlauge) (BERGMANN, LISSITZIN, *B.* **63** [1930], 311). Sehr leicht löslich in Wasser (B., L.).

Verbindung aus 2 Mol d- und 1 Mol l-γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure, ddl-γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure 2 $C_{11}H_{13}O_4N$ + $C_{11}H_{13}O_4N$. *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Form. — Nadeln. F: 178° (unkorr.) (TOMITA, SENDJU, *H.* **169**, 268). Schwer löslich in kaltem Wasser (T., S.). $[\alpha]_D^{20}$ in verd. Natronlauge: +4,1° (c = 4) (T., S.), +7° (BERGMANN, LISSITZIN, *B.* **63** [1930], 312). — Verbindung aus 1 Mol d- und 2 Mol l-γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure, lld-γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure $C_{11}H_{13}O_4N$ + 2 $C_{11}H_{13}O_4N$. *B.* s. oben bei der rechtsdrehenden Form. Entsteht ferner aus gleichen Teilen l- und dl-γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure in wäßr. Lösung (B., L.). Nadeln. F: 172° (unkorr.) (T., S.). Schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$ in verd. Natronlauge: —7,6° (c = 4) (T., S), —7,2° (B., L.).

Inakt. γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure, dl-γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure $C_{11}H_{13}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* In ca. 90%iger Ausbeute aus dl-γ-Amino-β-oxy-buttersäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (TOMITA, SENDJU, *H.* **169**, 265). Beim Behandeln von inakt. γ-Amino-β-benzoyloxy-buttersäure (S. 156) mit Alkalien (BERGMANN, BRAND, WEINMANN, *H.* **131**, 12; B., Mitarb., *H.* **143**, 127). Aus γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure-äthylester (s. u.) durch Einw. von 5 Mol 1n-Natronlauge in der Kälte (BE., BR., W., *H.* **131**, 9). Durch längere Einw. von rauchender Salzsäure auf γ-Benzamino-β-oxy-butyronitril und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkali (BE., BR., W., *H.* **131**, 10). — Nadeln (aus Wasser). F: 176° (unkorr.) (T., S.), 176—177° (korr.) (BE., BR., W.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol, unlöslich in Ligroin und Petroläther (BE., BR., W.). — Bei der Spaltung mit Brucin erhält man rechtsdrehende und linksdrehende γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure und Molekülverbindungen aus den beiden aktiven Formen (s. o.) (T., S.; BE., LISSITZIN, *B.* **63** [1930], 312). Geht beim Behandeln mit Thionylchlorid in der Kälte in das Hydrochlorid des 2-Phenyl-Δ^2-oxazolin-essigsäure-(5)-chlorids über (BE., BR., W.). — Wird im Organismus des Hundes nach subcutaner Injektion nicht verändert (PETERS, *H.* **159**, 316).

Äthylester $C_{13}H_{17}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von verd. Ammoniak auf γ-Amino-β-benzoyloxy-buttersäureäthylester-hydrochlorid (S. 156) (BERGMANN, Mitarb., *H.* **143**, 125). Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von γ-Benzamino-β-oxy-butyriminoäthyläther-hydrochlorid (BE., BRAND, WEINMANN, *H.* **131**, 9). Beim Behandeln von γ-Benzamino-β-oxy-butyronitril mit alkoh. Salzsäure (BE., D.R.P. 409345; *C.* **1925** I, 1912; *Frdl.* **15**, 1699). — Blättchen (aus Wasser). F: 99—100°; $Kp_{0,1}$: ca. 135° (BE., BR., W., *H.* **131**, 9). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, heißem Benzol und heißem Essigester, schwerer in heißem Ligroin, sehr schwer in Petroläther (BE., BR., W., *H.* **131**, 9). — Gibt bei 4-stdg. Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure oder 1n-Schwefelsäure γ-Amino-β-oxy-buttersäure (BE., BR., W., *H.* **131**, 16). Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid das Hydrochlorid des 2-Phenyl-Δ^2-oxazolin-essigsäure-(5)-äthylesters (BE., BR., W., *H.* **131**, 12).

γ-Benzamino-β-oxy-butyramid $C_{11}H_{14}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von γ-Benzamino-β-oxy-butyriminoäthyläther-hydrochlorid (s. u.) unter 10 mm Druck auf 130° (BERGMANN, BRAND, WEINMANN, *H.* **131**, 14). — Krystalle (aus Aceton + Äther), Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: ca. 130°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton und Essigester, sehr schwer in Äther. — Liefert bei 2—3-stg. Einw. von Thionylchlorid 2-Phenyl-Δ^2-oxazolin-essigsäure-(5)-amid-hydrochlorid.

γ-Benzamino-β-oxy-butyriminoäthyläther $C_{13}H_{18}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. — Hydrochlorid. *B.* Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf γ-Benzamino-β-oxy-butyronitril bei 0° (BERGMANN, BRAND, WEINMANN, *H.* **131**, 9). Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser. Liefert bei trockenem Erhitzen auf 130° unter 10 mm Druck γ-Benzamino-β-oxy-butyramid. Beim Erhitzen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbad entsteht γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure-äthylester.

γ-Benzamino-β-oxy-butyronitril, N-[β-Oxy-γ-cyan-propyl]-benzamid $C_{11}H_{12}O_2N_2$ = C_6H_5·CO·NH·CH_2·CH(OH)·CH_2·CN. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-benzamid mit Kaliumcyanid in 66%igem Alkohol (BERGMANN, BRAND, WEINMANN, *H.* **131**, 8; BE., D.R.P. 409345; *C.* **1925** I, 1912; *Frdl.* **15**, 1700). — Nadeln oder Tafeln (aus Aceton + Petroläther). F: 128—129° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, sehr schwer in Petroläther und Äther.

Linksdrehende α-Benzamino-δ-oxy-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_4N$ = C_6H_5·CO·NH·CH(CO_2H)·CH_2·CH_2·CH_2·OH. *B.* Entsteht analog der inakt. Form (E I 115) durch Behandlung von rechtsdrehender δ-Amino-α-benzamino-n-valeriansäure mit Bariumnitrit und verd. Salzsäure unter vermindertem Druck (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* **9**, 330). — Sirup; erstarrt beim Trocknen glasartig. Linksdrehend. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Rohr auf 120—140° dl-Prolin und sehr wenig linksdrehendes Prolin.

δ-Benzamino-α-oxy-n-valeronitril, γ-Benzamino-butyraldehyd-cyanhydrin $C_{12}H_{14}O_2N_2$ = C_6H_5·CO·NH·$[CH_2]_3$·CH(OH)·CN. *B.* Aus der $NaHSO_3$-Verbindung des γ-Benzamino-butyraldehyds und Kaliumcyanid in konzentrierter wäßriger Lösung (KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 10; *C.* **1928** I, 2077). — Öl. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak unter Druck α-Amino-δ-benzamino-n-valeronitril (S. 192).

δ-Benzamino-α.γ-dibenzoyloxy-n-valeriansäure $C_{26}H_{23}O_7N$ = C_6H_5·CO·NH·CH_2·CH(O·CO·C_6H_5)·CH_2·CH(O·CO·C_6H_5)·CO_2H. *B.* Aus δ-Amino-α.γ-dioxy-n-valeriansäure und 10 Mol Benzoylchlorid in alkal. Lösung (TRAUBE, FISCHER, *A.* **440**, 172). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton + Ligroin). F: 150°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leichter in Aceton, Alkohol und Eisessig. Schwer löslich in Säuren, löslich in heißen wäßrigen Alkalien.

Benzaminomalonsäure $C_{10}H_9O_5N$ = C_6H_5·CO·NH·CH$(CO_2H)_2$ (E I 115). Bei der Darstellung nach HAAS (*Bio. Z.* **76**, 84) erhielten KNOOP, OESTERLIN (*H.* **170**, 208 Anm. 2) nur Hippursäure.

Benzaminomalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{17}O_5N$ = C_6H_5·CO·NH·CH$(CO_2·C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des Aminomalonsäurediäthylesters (LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* **186**, 1361, 1362; *Bl.* [4] **43**, 933) oder auf Aminomalonsäurediäthylester in Gegenwart von Pyridin (L., C., *C. r.* 188, 177; *Bl.* [4] **49** [1931], 42; C., *Bl.* [4] **49**, 47). — Nadeln (aus Petroläther). F: 61°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser (C.).

Benzoyl-l(+)-asparaginsäure $C_{11}H_{11}O_5N$ = C_6H_5·CO·NH·CH(CO_2H)·CH_2·CO_2H (H 258; E I 115). *B.* Durch Ozonspaltung von linksdrehendem 1.3.4-Tris-benzamino-buten-(3)-carbonsäure-(1)-methylester (S. 194) in Eisessig und aufeinanderfolgendes Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konzentrierter methylalkoholischer Salzsäure und mit 1n-wäßriger Salzsäure auf dem Wasserbad (LANGENBECK, *B.* 58, 228). — F: 179° (unkorr.). $[\alpha]_{578}^{16}$: +38,4° (2n-Sodalösung; p = 3) (L., *B.* 58, 228, 451).

[Benzoyl-l(+)-asparaginsäure]-diäthylester $C_{15}H_{19}O_5N$ = C_6H_5·CO·NH·CH(CO_2·C_2H_5)·CH_2·CO_2·C_2H_5 (H 258). $[\alpha]_{546}^{100}$: +4,35° (unverdünnt); $[\alpha]_{546}^{14}$: —26,2° (Alkohol; p = 3,9); $[\alpha]_{546}^{20}$: —28,8° (Pyridin; p = 3), —27,3° bis —27,4° (Pyridin; p = 17 und 30), +54,5° (Tetrachloräthan; p = 4,8) (FREUDENBERG, NOË, *B.* 58, 2406). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösungen in Tetrachloräthan, Alkohol und Pyridin: F., N. — Gibt bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in siedendem Chloroform 5-Äthoxy-2-phenyl-oxazol-essigsäure-(4)-äthylester (Syst. Nr. 4329) (MIYAMICHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 66; *C.* **1927** I, 1471).

Benzoyl-l(—)-asparagin $C_{11}H_{12}O_4N_2$ = C_6H_5·CO·NH·CH(CO_2H)·CH_2·CO·NH_2 (E I 116). Durch Benzoylierung von Asparagin in wäßr. Lösung hergestellte Präparate enthalten stets Benzoyl-l(+)-asparaginsäure (CHERBULIEZ, CHAMBERS, *Helv.* 8, 398 Anm. 2). — F: 189° (BERLINGOZZI, *G.* **57**, 818). — Gibt bei ½-stdg. Erhitzen anfangs auf 200°, dann auf 170° unter vermindertem Druck inakt. Benzaminosuccinimid, Ammoniumbenzoat und geringe Mengen einer bei 245—250° (Zers.) schmelzenden Verbindung $C_{11}H_{13}O_3N_3$ (vielleicht Benzoyl-l(+)-asparaginsäure-diamid) (CH., CH., *Helv.* 8, 398). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes im Vakuum auf nahezu 300° entsteht Benzamid (CH., CH., *Helv.* 8, 403). Gibt beim Behandeln mit Bariumhypobromit-Lösung erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 90°, linksdrehende Imidazolidon-(2)-carbonsäure-(4) (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 319). — Kaliumsalz $KC_{11}H_{11}O_4N_2$. Blättchen (CH., CH., *Helv.* 8, 403). $[\alpha]_D^{20}$: +15,4° (Wasser; p = 4) (B.).

Benzoyl-d(+)-asparagin $C_{11}H_{12}O_4N_2$ = C_6H_5·CO·NH·CH(CO_2H)·CH_2·CO·NH_2. *B.* Aus Benzoylchlorid und d(+)-Asparagin (E II 4, 892) in Äther + Natronlauge (BERLINGOZZI, *R.A.L.* [6] **7**, 1039). — $[M]_D^{20}$: —36,4°.

Benzoyl-dl-asparagin $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus inakt. Benzamino-succinimid durch Einw. von Natriumhypobromit in stark alkalischer Lösung in der Kälte oder von Barytwasser auf dem Wasserbad (CHERBULIEZ, CHAMBERS, *Helv.* 8, 400). — Blättchen. F: 190—192°.

[Benzoyl-l(+)-glutaminsäure]-dimethylester $C_{14}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Diäthylester (s. u.) (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* 152, 279). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 76—78,5°. Unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar; zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

[Benzoyl-l(+)-glutaminsäure]-diäthylester $C_{16}H_{21}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von l-Glutaminsäure-diäthylester (E II 4, 906) in Chloroform mit Benzoylchlorid und Sodalösung (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* 152, 277). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73—74°. $[\alpha]_D$: $+17,8°$ (Chloroform; p = 9). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Ligroin und Petroläther, sehr leicht in den übrigen Lösungsmitteln. — Unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar; siedet unter gewöhnlichem Druck bei ca. 330° und geht dabei in Benzoyl-dl-glutaminsäure-diäthylester über.

Benzoyl-dl-glutaminsäure-diäthylester $C_{16}H_{21}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von [Benzoyl-l(+)-glutaminsäure]-diäthylester unter gewöhnlichem Druck (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* 152, 278). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 77—78°.

[Benzoyl-l(+)-glutaminsäure]-diamid $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von [Benzoyl-l(+)-glutaminsäure]-dimethylester oder -diäthylester mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 80—90° (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* 152, 279, 280). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202—204°.

1-[Methyl-benzoyl-amino]-butan-dicarbonsäure-(2.2), [Benzoylmethylamino-methyl]-äthyl-malonsäure $C_{14}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Aus [Methylamino-methyl]-äthyl-malonsäure und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MANNICH, GANZ, *B.* 55, 3493). — Tafeln (aus Alkohol). F: 142° (Zers.). Schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

6-Benzamino-hexan-dicarbonsäure-(1.1), [ε-Benzamino-n-amyl]-malonsäure $C_{15}H_{19}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ZEMPLÉN, CSÜRÖS, *B.* 62, 2122). — Krystalle (aus Aceton + Chloroform). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Benzin. — Zersetzt sich bei 145—150° unter Bildung von ζ-Benzamino-önanthsäure (S. 183). Liefert bei 12-stdg. Kochen mit rauchender Salzsäure ζ-Amino-önanthsäure. — Natriumsalz $Na_2C_{15}H_{17}O_5N$. Pulver (aus Wasser + Alkohol).

Diäthylester $C_{19}H_{27}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus N-[ε-Brom-n-amyl]-benzamid (TAKAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 108; *C.* 1928 II, 2549) oder N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid (ZEMPLÉN, CSÜRÖS, *B.* 62, 2122) und Natriummalonester in siedendem Alkohol. — Öl. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure ζ-Amino-önanthsäure (T.).

1-[Methyl-benzoyl-amino]-penten-(4)-dicarbonsäure-(2.2), [Benzoylmethylamino-methyl]-allyl-malonsäure $C_{15}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus [Methylamino-methyl]-allyl-malonsäure und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MANNICH, SUTTER, *B.* 58, 1329). — F: 132° (Zers.). Unlöslich in kaltem Äther.

h) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Oxy-oxo-carbonsäuren.

δ-Benzamino-γ-oxo-n-valeriansäure-äthylester, δ-Benzamino-lävulinsäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Bis-benzamino-buten-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester mit 10%iger alkoholischer Salzsäure (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* 54, 2753). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 101°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in Alkohol.

Semicarbazon $C_{15}H_{20}O_4N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* 54, 2754). [KOBEL]

i) Kupplungsprodukte aus Benzamid und acyclischen Oxy-sulfonsäuren, Oxy-aminen usw.

2-Benzamino-äthan-sulfonsäure-(1), N-Benzoyl-taurin $C_9H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (E I 117). *B.* Beim Schütteln von Taurin und Benzoylchlorid mit Natriumdicarbonat-Lösung (SCHMIDT, SCOTT, *Ber. Physiol.* 15, 237; *C.* 1928 I, 859). — Leicht löslich in Wasser und Essigester, schwer in Alkohol. — Das Natriumsalz krystallisiert schwer.

1.2-Bis-benzamino-äthan, N.N'-Dibenzoyl-äthylendiamin, N.N'-Äthylen-bis-benzamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 262). *B.* Durch Hydrierung von α.β-Bis-benzamino-äthylen vom F: 202—203° (S. 189) in wäßr. Alkohol bei Gegenwart von kolloidem Palladium oder Nickel (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* **12**, 347). Man behandelt 90 cm³ 10%ige wäßrige Äthylendiamin-Lösung unter anfänglicher Eiskühlung mit 50 cm³ Benzoylchlorid und 150 cm³ 10%iger Natronlauge (R., R., H., *Helv.* **12**, 347). — Prismen (aus Eisessig). F: 247° (BENARY, *B.* **60**, 1834), 245—246° (R., R., H.).

N.N'-Äthylen-bis-[N-benzoyl-acetylacetonamin] $C_{26}H_{28}O_4N_2 = [CH_3\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus „Acetylacetonäthylendiamin" (E II 4, 691) und Benzoylchlorid in absol. Äther in Gegenwart von Pyridin (BENARY, *B.* **60**, 1834). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. — Liefert beim Aufbewahren mit alkoh. Salzsäure N.N'-Äthylen-bis-benzamid, Benzoesäure und Acetylaceton.

[β-Benzamino-äthyl]-carbamidsäureäthylester, N-Benzoyl-N'-carbäthoxy-äthylendiamin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Benzoylieren von N-Carbäthoxy-äthylendiamin in kaltem verdünntem Alkali (MOORE, BOYLE, THORN, *Soc.* **1929**, 50). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

N.N'.N''-Tribenzoyl-diäthylentriamin $C_{25}H_{25}O_3N_3 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. Prismen mit 1 $CHCl_3$ (aus Chloroform). Gibt das Chloroform an der Luft ab. F: 166° (korr.) (FARGHER, *Soc.* **117**, 1354). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther und Petroläther.

N.N'.N''.N'''-Tetrabenzoyl-triäthylentetramin $C_{34}H_{34}O_4N_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2-]_2$ (H 262). Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 238° (korr.) (FARGHER, *Soc.* **117**, 1355). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Wasser und Alkohol.

γ.γ'.γ''-Tris-benzamino-tripropylamin $C_{30}H_{36}O_3N_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_3N$. *B.* Aus Tris-[γ-amino-propyl]-amin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MANN, POPE, *Soc.* **1926**, 492). — Krystalle (aus Aceton). F: 129—131°.

1.2.3-Tris-benzamino-propan $C_{24}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 262). F: 217—218° (korr.) (MANN, POPE, *Pr. roy. Soc.* [A] **107**, 87; *C.* **1925** I, 1175).

1-Amino-4-benzamino-butan, N-Benzoyl-tetramethylendiamin, N-Benzoyl-putrescin $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot NH_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von δ-Benzamino-n-valeriansäureamid mit alkal. Hypobromit-Lösung auf 80° (KANEWSKAJA, Ж. **59**, 645; *C.* **1928** I, 1026). Entsteht neben Bis-[δ-benzamino-butyl]-amin bei 4-stdg. Erhitzen von 4-Jod-1-benzamino-butan mit alkoh. Ammoniak auf 100° im Rohr (DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* **19**, 847). — Dickes, gelbes Öl. Im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar (K.). Mäßig löslich in Wasser, unlöslich in Äther, leicht löslich in Chloroform und Alkohol (D., TH.). — Hydrochlorid $C_{11}H_{16}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 171° (korr.) (D., TH.). Löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Prismen (aus Wasser). F: 173 (korr.) (D., TH.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1-Methylamino-4-benzamino-butan, N-Methyl-N'-benzoyl-tetramethylendiamin, N-Methyl-N'-benzoyl-putrescin $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Jod-1-benzamino-butan mit Methylamin in Alkohol (DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* **19**, 846). — Öl. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol. — Gibt bei 8-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° N-Methyl-tetramethylendiamin-dihydrochlorid. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 150°.

1-Diäthylamino-4-benzamino-butan, N.N-Diäthyl-N'-benzoyl-tetramethylendiamin, N.N-Diäthyl-N'-benzoyl-putrescin $C_{15}H_{24}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-1-benzamino-butan mit 2 Mol Diäthylamin im Rohr auf 100° (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3534). — Dickes Öl. Kp_{13}: 225—228°.

N-[ε-Phenoxy-n-amyl]-N'-benzoyl-tetramethylendiamin $C_{22}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Mol ε-Phenoxy-n-amylamin (H 6, 173) mit 1 Mol N-[δ-Chlor-butyl]-benzamid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, ZOBEL, *A.* **445**, 254). — Wird bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° in N-[ε-Chlor-n-amyl]-tetramethylendiamin, Phenol und Benzoesäure gespalten. — Hydrochlorid $C_{22}H_{30}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 171—173°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

1.4-Bis-benzamino-butan, N.N'-Dibenzoyl-tetramethylendiamin, N.N'-Dibenzoyl-putrescin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 262; E I 118). *B.* Aus N-Benzoyl-tetramethylendiamin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (KANEWSKAJA, Ж. **59**, 647; *C.* **1928** I, 1026; DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* **19**, 848). Zur Bildung durch Behandlung von

Tetramethylendiamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge vgl. v. BRAUN, LEMKE, *B.* 55, 3530. — F: 179° (A. MÜLLER, SAUERWALD, *M.* 48, 157), 175—176° (K.). — Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° hydrolysiert (D., TH.). Liefert bei der Destillation mit 2 Mol Phosphorpentabromid im Vakuum 1.4-Dibrom-butan und Benzonitril; bei der entsprechenden Reaktion mit Phosphorpentachlorid wurden 1.4-Dichlor-butan und N-[δ-Chlor-butyl]-benzamid isoliert (v. B., L.).

N-Methyl-N.N'-dibenzoyl-tetramethylendiamin, N-Methyl-N.N'-dibenzoyl-putrescin $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylieren von N-Methyl-N'-benzoyl-tetramethylendiamin (DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* 19, 846). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Chloroform + Äther). F: 115,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und Alkohol.

N.N'-Bis-[γ-benzamino-propyl]-N.N'-dibenzoyl-tetramethylendiamin, Tetrabenzoylspermin $C_{38}H_{42}O_4N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot[CH_2]_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig und nach RAST bestimmt. — *B.* Aus Sperminphosphat (E II 4, 706) und Benzoylchlorid in 8%iger Natronlauge (DUDLEY, ROSENHEIM, ROSENHEIM, *Biochem. J.* 18, 1270). — Nadeln (aus Aceton + Ligroin, wäßr. Aceton oder verd. Alkohol). F: 155°.

Bis-[δ-benzamino-butyl]-amin, δ.δ'-Bis-benzamino-dibutylamin $C_{22}H_{29}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben N-Benzoyl-tetramethylendiamin beim Erhitzen von 4-Jod-1-benzamino-butan mit alkoh. Ammoniak auf 100° im Rohr (DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* 19, 847). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 68°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser und Äther. — Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° hydrolysiert. — Hydrochlorid $C_{22}H_{29}O_2N_3 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 233° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Pikrat. Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 121° (korr.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1.3-Bis-benzamino-butan $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 165—166° (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 32 [1923], 259).

2.3-Bis-benzamino-butan $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Ist ein Gemisch von Stereoisomeren. — *B.* Durch Benzoylierung von 2.3-Diamino-butan (E II 4, 707) (MORGAN, HICKINBOTTOM, *J. Soc. chem. Ind.* 43, 309 T, 310 T; *C.* 1925 I, 43). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236—238° bzw. 220—224°[1]). — Geht beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom in 4.5-Dimethyl-2-phenyl-Δ^2-imidazolin über.

1.3-Bis-benzamino-2-methyl-propan $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2)_2CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3-Diamino-2-methyl-propan und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MANN, *Soc.* 1927, 2916). — Krystalle (aus Benzol oder Aceton). F: 92—93° (Zers.); erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 136—138°.

1-Amino-5-benzamino-pentan, N-Benzoyl-pentamethylendiamin, N-Benzoyl-cadaverin $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_5\cdot NH_2$ (H 262). *B.* Aus ε-Benzamino-n-capronsäure-amid durch kurzes Erwärmen mit alkal. Kaliumhypobromit-Lösung auf 80° (KANEWSKAJA, Ж. 59, 650; *C.* 1928 I, 1026). Das Hydrojodid bildet sich aus N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid und gesättigtem alkoh. Ammoniak im Rohr bei 100° (FÖLDI, *B.* 62, 1707). — Gelbes, alkalisch reagierendes Öl von scharfem, an Piperidin erinnernden Geruch. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum (K.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther; löslich in Wasser und Säuren; wird aus der wäßr. Lösung durch starke Alkalilaugen abgeschieden (K.). — Wird beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,19) hydrolysiert (K.). — Hydrochlorid $C_{12}H_{18}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 159—160° (K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Hydrojodid $C_{12}H_{18}ON_2 + HI$. Körnchen (aus Aceton + Wasser). F: ca. 175° (F.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, sehr schwer in Aceton.

N-[δ-Phenoxy-butyl]-N'-benzoyl-pentamethylendiamin $C_{22}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_5\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Mol δ-Phenoxy-butylamin mit 1 Mol N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, ZOBEL, *A.* 445, 255). — Liefert bei längerem Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure auf 115—120° N-[δ-Chlor-butyl]-pentamethylendiamin. — Hydrochlorid $C_{22}H_{30}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 160—162°. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] gelang STRACK, SCHWANEBERG (*B.* 67 [1934], 1006) die Isolierung der Mesoform und der dl-Form sowie der beiden opt.-akt. Formen des 2.3-Diamino-butans. Schmelzpunkt der Dibenzoylderivate: Mesoform 298°; dl-Form 251°, d-Form und l-Form 214°.

1.5-Bis-benzamino-pentan, N.N'-Dibenzoyl-pentamethylendiamin $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 262). Krystalle (aus Alkohol). F: 135—135,5° (KANEWSKAJA, Ж. 59, 652; C. 1928 I, 1026).

Bis-[ε-benzamino-n-amyl]-amin, ε.ε'-Bis-benzamino-di-n-amylamin $C_{24}H_{33}O_2N_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5)_2NH$. *B.* Aus N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid und gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr bei 100° (FÖLDI, *B.* 62, 1706). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). Schmilzt lufttrocken bei 68—72°, nach längerem Aufbewahren über Natriumhydroxyd bei 93—96°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in heißem Chloroform, kaum in Äther. — Hydrochlorid $C_{24}H_{33}O_2N_3 + HCl$. Körnige Krystalle (aus Wasser). F: 200° (unkorr.).

N.N'-Bis-[ε-benzamino-n-amyl]-pentamethylendiamin, Dibenzoyl-tripentamethylentetramin $C_{29}H_{44}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid bildet sich aus Pentamethylendiamin und N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid in siedendem Alkohol (FÖLDI, *B.* 62, 1705). — Hydrochlorid $C_{29}H_{44}O_2N_4 + 2HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 252—254°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Pikrat. Citronengelbe, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 110°.

N.N'-Dibenzoylderivat des rechtsdrehenden 1.4-Diamino-2-methyl-butans $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 263). Krystalle (aus Alkohol). F: 154° (v. BRAUN, JOSTES, *B.* 59, 1093). $[\alpha]_D^{16}$: +1,2° (Pyridin; p = 8,4). Leicht löslich in Pyridin, löslich in Methanol und Aceton. — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 130° zu rechtsdrehendem 1.4-Diamino-2-methyl-butan (E II 4, 710) hydrolysiert, aber nicht racemisiert. Gibt beim Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und nachfolgenden Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 110° rechtsdrehendes 1.4-Dichlor-2-methylbutan; reagiert analog mit Phosphorpentabromid.

1.6-Bis-benzamino-hexan, N.N'-Dibenzoyl-hexamethylendiamin $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 263). F: 162,5° (korr.) (A. MÜLLER, SAUERWALD, *M.* 48, 525).

1.8-Bis-benzamino-octan, N.N'-Dibenzoyl-oktamethylendiamin $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_8 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 264; E I 119). Zur Bildung aus Oktamethylendiamin und Benzoylchlorid vgl. KUMAGAI, Mitarb., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 9, 271; *C.* 1929 I, 1440. — F: 169,5°.

α.β-Bis-benzamino-äthylen vom Schmelzpunkt 202—203°, N.N'-Dibenzoyl-vinylendiamin vom Schmelzpunkt 202—203° $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH{:}CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 264). *B.* Beim Erwärmen von Imidazolylmagnesiumbromid mit Benzoylchlorid in Äther (ODDO, MINGOIA, *G.* 58, 577; vgl. dagegen RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 332; SONN, GREIF, *B.* 66 [1933], 1900). Zur Bildung aus Imidazol und Benzoylchlorid (H 264) vgl. R., R., H., *Helv.* 12, 346; vgl. a. O., M., *G.* 58, 581. — Leicht löslich in Essigester, löslich in siedendem Methanol, fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Wasser (O., M.).

Rohes α.β-Bis-benzamino-äthylen vom F: 202—203° lagert sich mitunter beim Kochen in alkoh. Lösung in α.β-Bis-benzamino-äthylen vom Zersetzungspunkt 280—290° um (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 346). Liefert bei der Hydrierung in wäßr. Alkohol in Gegenwart von kolloidem Palladium oder Nickel 1.2-Bis-benzamino-äthan (R., R., H.). Gibt mit 1 Mol Brom am Licht in Chloroform bei 18° oder in Tetrachloräthan unterhalb 25° 1.2-Dibrom-1.2-bis-benzamino-äthan (S. 170) (R., R., H.). Beim Erwärmen mit überschüssigem Brom in Äther auf dem Wasserbad erhält man ein bei 255° schmelzendes, mikrokrystallines Produkt (ODDO, MINGOIA, *G.* 58, 583). Liefert beim Kochen mit 10%iger methylalkoholischer Salzsäure Aminoacetaldehyd (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* 54, 2748). Ist beständig gegen siedende 0,5n-wäßrig-alkoholische Natronlauge; wird beim Kochen mit 50%iger Kalilauge zersetzt (O., M.).

α.β-Bis-benzamino-äthylen vom Zersetzungspunkt 280—290°, N.N'-Dibenzoyl-vinylendiamin vom Zersetzungspunkt 280—290° $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH{:}CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 264). *B.* Entsteht zuweilen beim Kochen von rohem α.β-Bis-benzamino-äthylen vom Schmelzpunkt 202—203° mit Alkohol (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 346). — Löslich in konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge. — Liefert mit Brom in Tetrachloräthan am Licht unterhalb 25° 1.2-Dibrom-1.2-bis-benzamino-äthan (S. 170).

1.2-Bis-benzamino-propen-(1) $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 264; E I 119). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 180° 2.4(bzw. 2.5)-Dimethyl-imidazol, mit Propionsäureanhydrid 4 (bzw. 5)-Methyl-2-äthyl-imidazol (WINDAUS, LANGENBECK, *B.* 55, 3707). Gibt beim Kochen mit 10%iger methylalkoholischer Salzsäure Aminoaceton (W., DÖRRIES, JENSEN, *B.* 54, 2750).

1.2-Bis-benzamino-buten-(1) $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 4(bzw. 5)-Äthyl-imidazol in Natronlauge (WINDAUS, LANGENBECK, *B.* 55, 3708). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146°. — Liefert bei 14-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 140° 2-Methyl-4(bzw. 5)-äthyl-imidazol.

1.2.4-Tris-benzamino-buten-(1) $C_{25}H_{23}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH{:}C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 265). Liefert beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Salzsäure 1.4-Bis-benzamino-butanon-(2) (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* 54, 2752). Gibt bei längerem Erhitzen mit Acetanhydrid auf 145—160° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr bei 160° 2-Methyl-4(bzw. 5)-[β-amino-äthyl]-imidazol; reagiert analog mit Benzoesäure-anhydrid unter Bildung von 4(bzw. 5)-[β-Amino-äthyl]-2-phenyl-imidazol (VAN DER MERWE, *H.* 177, 305).

1.4-Bis-benzamino-butanon-(2) $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1.2.4-Tris-benzamino-buten-(1) mit 10%iger alkoholischer Salzsäure (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* 54, 2752). — Nadeln (aus 75%igem Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther und Wasser.

Semicarbazon $C_{19}H_{21}O_3N_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 172—173° (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* 54, 2752).

N.N'-Dibenzoyl-glycinamid, N-Hippuryl-benzamid $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 265). *B.* Bei 4-tägigem Aufbewahren von 1-Benzoyl-2-phenyl-imidazolon-(4) (?) (Syst. Nr. 3568) mit konz. Schwefelsäure, neben anderen Produkten (RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* 12, 354). — F: 185—186°. Löslich in verd. Natronlauge, durch Säuren fällbar.

Linksdrehende α.β-Bis-benzamino-propionsäure, Dibenzoylderivat der rechtsdrehenden α.β-Diamino-propionsäure $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (H 265). *B.* Aus linksdrehender α.β-Diamino-propionsäure und überschüssigem Benzoylchlorid in wäßr. Natronlauge (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 314). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 156° bis 157° (vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hauptwerk). $[\alpha]_D^{15}$: —23,9° (absol. Methanol; p = 2,4); $[\alpha]_D^{18}$: —28,1° (wäßr. Natronlauge).

Methylester $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus linksdrehender α.β-Bis-benzamino-propionsäure und Diazomethan in Äther+Methanol (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 314). — Nadeln. F: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, sehr schwer in Äther und Wasser. $[\alpha]_D^{16}$: —21,6° (Methanol; p = 1,4). Rotationsdispersion in Methanol: K., E., W.

Äthylester $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 315). — Nadeln. F: 151°. Leicht löslich in absol. Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{18}$: —13,3° (absol. Alkohol; p = 1,4). Rotationsdispersion in Alkohol: K., E., W.

Linksdrehende α.γ-Bis-benzamino-buttersäure, Dibenzoylderivat der rechtsdrehenden α.γ-Diamino-buttersäure $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Oxalat der rechtsdrehenden α.γ-Diamino-buttersäure und überschüssigem Benzoylchlorid in wäßr. Natronlauge anfangs unter Eiskühlung, zuletzt bei Zimmertemperatur (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 312). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. $[\alpha]_D^{15}$: —16,4° (absol. Methanol; p = 1,8); $[\alpha]_D^{18}$: —18,2° (wäßr. Natronlauge). Leicht löslich in heißem absolutem Alkohol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin.

Methylester $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus linksdrehender α.γ-Bis-benzamino-buttersäure und Diazomethan in Äther + Methanol (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 313). — Nadeln (aus Methanol). $[\alpha]_D^{17}$: —22,7° (Methanol; p = 1,4). Rotationsdispersion in Methanol: K., E., W.

Äthylester $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* 9, 313). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 133—134°. $[\alpha]_D^{18}$: —11,8° (absol. Alkohol; p = 1,4). Rotationsdispersion in Alkohol: K., E., W. Leicht löslich in absol. Alkohol und Essigester, sehr schwer in Äther und Wasser.

Rechtsdrehende δ-Amino-α-benzamino-n-valeriansäure, N^α-Benzoyl-l(+)-ornithin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_3\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von l(+)-Ornithursäure (S. 192) mit Barytwasser auf dem Wasserbad (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* 9, 330). Bei der Spaltung von N^α-Benzoyl-l(+)-arginin durch Arginase (FELIX, MÜLLER, DIRR, *H.* 178, 196). — Krystalle (aus Wasser). F: 224—226°. $[\alpha]_D^{20}$: +8,0° (Wasser; p = 3) (K., E.). — Gibt beim Behandeln mit Bariumnitrit und sehr verd. Salzsäure unter vermindertem Druck linksdrehende α-Benzamino-δ-oxy-n-valeriansäure (K., E., *Helv.* 9, 330). Ist beständig gegen Nitrosylbromid K., E., *Helv.* 9, 1066).

Inakt. δ-Amino-α-benzamino-n-valeriansäure, Nα-Benzoyl-dl-ornithin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_3\cdot NH_2$ (E I 119). Zur Bildung durch Erhitzen von dl-Ornithursäure mit Barytwasser (E I 119) vgl. THOMAS, KAPFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* **124**, 81. — Gibt beim Schütteln mit p-Toluolsulfochlorid in Äther und verd. Natronlauge Nδ-p-Toluolsulfonyl-Nα-benzoyl-dl-ornithin und 1-p-Toluolsulfonyl-3-benzamino-piperidon-(2).

Nδ-Methyl-Nα-benzoyl-dl-ornithin $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Nδ-Methyl-Nδ-p-toluolsulfonyl-Nα-benzoyl-dl-ornithin (Syst. Nr. 1521) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 50—60° (THOMAS, KAPFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* **124**, 87). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 215° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Methanol, sehr schwer löslich oder unlöslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Äther. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure unter Einleiten von Kohlendioxyd Nδ-Methyl-dl-ornithin-dihydrochlorid und 3-Amino-1-methyl-piperidon-(2). Gibt beim Aufbewahren mit Cyanamid in wäßr. Ammoniak Nδ-Methyl-Nα-benzoyl-dl-arginin (TH., K., F., *H.* **124**, 94).

α-Benzamino-δ-guanidino-n-valeriansäure, Nα-Benzoyl-l(+)-arginin $C_{13}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Neben geringeren Mengen Dibenzoyl-l(+)-arginin bei der Benzoylierung von l(+)-Arginin in neutraler oder schwach alkalischer Lösung (FELIX, MÜLLER, DIRR, *H.* **178**, 198). — Prismen oder Platten (aus Wasser). Zersetzt sich bei 298° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser. Schwer löslich in Laugen, leicht in Säuren. Die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch. — Bei der Einw. von Arginase entstehen Nα-Benzoyl-l(+)-ornithin und Harnstoff; Abhängigkeit der Arginasewirkung vom p_H: F., M., D., *H.* **178**, 195, 199, 200. — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{20}$: —8,1° (c = 1,2). — Pikrat. Nadeln. Zersetzt sich bei 270° (unkorr.).

Äthylester $C_{15}H_{22}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. Wird durch Arginase nicht gespalten (FELIX, MÜLLER, DIRR, *H.* **178**, 196).

In alkalischer Lösung rechtsdrehende α-Benzamino-δ-[ω-benzoyl-guanidino]-n-valeriansäure, Dibenzoyl-l(+)-arginin, Dibenzoyl-d-arginin $C_{20}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 4, 423; vgl. E II 4, 848). Zur Konstitution vgl. FELIX, DIRR, *H.* **176**, 30. — Zur Bildung durch Benzoylierung von l(+)-Arginin (GULEWITSCH, *H.* **27** [1899], 209) vgl. FELIX, DIRR, *H.* **176**, 33; ZERVAS, BERGMANN, *B.* **61**, 1199, 1202. — Krystallisiert aus 50%igem Alkohol in Nadeln mit $1\,H_2O$, beim Versetzen der heißen wäßrigen Lösung mit Ammoniak in Prismen mit $1^1/_2 H_2O$, aus 96%igem Alkohol wasserfrei; die wasserfreie Substanz schmilzt bei 244° (korr.) (Z., B., *B.* **61**, 1199, 1202). Nadeln oder Prismen (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol); zersetzt sich bei 235° (unkorr.) (F., D.). $[\alpha]_D^{20}$: +10,1° (0,2n-Natronlauge; p = 7) (Z., B.). Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in Alkalilaugen, ziemlich leicht in Salzsäure (F., D.). Verhalten bei der Titration gegen Thymolblau und Alizaringelb: FELIX, MÜLLER, *H.* **171**, 4; F., DIRR, *H.* **176**, 31.

Freies Dibenzoyl-l(+)-arginin und das Hydrochlorid werden beim Schmelzen racemisiert (FELIX, DIRR, *H.* **176**, 35). Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung teilweise racemisiertes Bis-[3-nitro-benzoyl]-l(+)-arginin $C_{20}H_{20}O_8N_6$, das sich bei ca. 225° (unkorr.) zersetzt (F., D., *H.* **176**, 36). Einw. von Natriumhypobromit bei verschiedener Alkalikonzentration: BRIGL, HELD, HARTUNG, *H.* **173**, 152, 153. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser erhält man 3-Benzamino-piperidon-(2) und N-Acetyl-N'-benzoyl-harnstoff (F., D., *H.* **176**, 37). — Wird durch Arginase nicht gespalten (F., MÜLLER, D., *H.* **178**, 198).

Hydrochlorid $C_{20}H_{22}O_4N_4 + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 218° (unkorr.) (FELIX, DIRR, *H.* **176**, 33). Zeigt in alkoh. Lösung keine Drehung. Sehr schwer löslich in Salzsäure und Äther, schwer in Wasser, leicht in Alkohol.

Äthylester $C_{22}H_{26}O_4N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid bildet sich bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf salzsaures Dibenzoyl-l(+)-arginin (FELIX, DIRR, *H.* **176**, 34). — Hydrochlorid $C_{22}H_{26}O_4N_4 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sintert bei 140°; F: 148° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20}$: —8°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Inakt. α-Benzamino-δ-[ω-benzoyl-guanidino]-n-valeriansäure, Dibenzoyl-dl-arginin $C_{20}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-Arginin durch Behandeln mit Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (FELIX, DIRR, *H.* **176**, 35). Entsteht in besserer Ausbeute beim Schmelzen von Dibenzoyl-l(+)-arginin oder dessen Hydrochlorid (F., D.). — Prismen mit $1\,H_2O$ (aus verd. Alkohol), wasserfreie Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 176°, wasserfrei bei 230° (unkorr.) unter Zersetzung. Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol; leicht löslich in Alkalilaugen. Verhalten bei der Titration gegen Thymolblau und Alizaringelb: FELIX, MÜLLER, *H.* **171**, 4; F., D., *H.* **176**, 31. — Hydrochlorid. Löslich in Salzsäure (F., D.).

Äthylester $C_{22}H_{26}O_4N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf salzsaures Dibenzoyl-dl-arginin (FELIX, DIRR, *H.* **176**, 36). — Hydrochlorid. Sintert bei 135°; F: 143°.

Inakt. α-Benzamino-δ-[α-methyl-guanidino]-n-valeriansäure, $N^δ$-Methyl-$N^α$-benzoyl-dl-arginin $C_{14}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_3\cdot N(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Beim Aufbewahren von $N^δ$-Methyl-$N^α$-benzoyl-dl-ornithin (S. 191) mit Cyanamid in wäßr. Ammoniak (THOMAS, KAPFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* **124**, 94). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 265°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Säuren; wird aus sauren Lösungen durch Alkalien nur schwer wieder abgeschieden. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure $N^δ$-Methyl-dl-arginin-dihydrochlorid.

Inakt. α-Amino-δ-benzamino-n-valeriansäure, $N^δ$-Benzoyl-dl-ornithin $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 266; E I 119). *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einw. von konz. Salzsäure auf α.δ-Bis-benzamino-n-valeronitril bei Zimmertemperatur und nachfolgendes Erhitzen (KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 10, 11; *C.* **1928** I, 2077). Durch Behandlung von α-Amino-δ-benzamino-n-valeronitril mit Salzsäure (K., S.). — 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 0,822, bei 37° 1,206, bei 100° 6,02 Tle.; sehr leicht löslich in absol. Alkohol (PETERS, *H.* **159**, 317). — Geschwindigkeit der Zersetzung durch Natriumhypobromit: BRIGL, HELD, HARTUNG, *H.* **173**, 142. Gibt beim Schütteln mit p-Toluolsulfochlorid in 2n-Natronlauge und Äther $N^α$-p-Toluolsulfonyl-$N^δ$-benzoyl-dl-ornithin (STEIB, *H.* **155**, 281). — Findet sich nach subcutaner Injektion beim Hund zum größten Teil unverändert im Harn (P., *H.* **159**, 318).

$N^δ$-Benzoyl-dl-ornithin-methylester $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von inakt. α-Amino-δ-benzamino-n-valeriansäure mit Methanol und Chlorwasserstoff (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **180**, 80). — Gibt bei der Einw. von Guanidin 5-Oxo-2-imino-4-[γ-benzamino-propyl]-imidazolidin (Syst. Nr. 3774). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 128—130° (korr.); zersetzt sich bei 162° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther.

Inakt. α-Amino-δ-benzamino-n-valeronitril, $N^δ$-Benzoyl-dl-ornithin-nitril $C_{12}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von δ-Benzamino-α-oxy-n-valeronitril mit alkoh. Ammoniak unter Druck (KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 10, 11; *C.* **1928** I, 2077). — Öl.

Rechtsdrehende α.δ-Bis-benzamino-n-valeriansäure, N.N'-Dibenzoyl-l(+)-ornithin, l(+)-Ornithursäure, d-Ornithursäure $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (H 266). *B.* Neben Dibenzoyl-l(+)-arginin bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf die Produkte, die bei der spontanen Zersetzung von [l(+)-Arginin]-methylester (E II 4, 849) neben dl-α.δ-Bis-guanidino-n-valeriansäure-anhydrid entstehen (ZERVAS, BERGMANN, *B.* **61**, 1199). Die Bildung von l(+)-Ornithursäure aus Benzoesäure im Organismus von Hühnern wird begünstigt, wenn der Fütterung mit Benzoesäure eine kurze Kohlenhydrat-Diät vorausgeht (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **58**, 469). Aus befruchteten Hühnereiern, denen Natriumbenzoat-Lösung injiziert wurde, läßt sich bereits nach 14-tägiger Bebrütung l(+)-Ornithursäure isolieren (TAKAHASHI, *H.* **178**, 296). Findet sich in Hühnerexkrementen nach Verfütterung von Benzaldehyd, Natriumhydrocinnamat und Ammoniumcinnamat (CROWDLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 16, 18). — F: 185—186° (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* **9**, 330), 187—188° (korr.) (Z., B.). $[α]_D^{15}$: +1,6° (Methanol; p = 2,4) (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 315; K., EHR.); $[α]_D^{18}$: +10,1° (wäßr. Natronlauge) (K., ESCH., W.), +8,8° (Kaliumsalz in Wasser; p = 9) (Z., B.). — Liefert beim Verseifen mit Barytwasser rechtsdrehende δ-Amino-α-benzamino-n-valeriansäure (K., EHR.).

Methylester $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l(+)-Ornithursäure und Diazomethan in Methanol + Äther (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 315). — Nadeln. F: 145—146°. $[α]_D^{17}$: —13,2° (absol. Methanol; p = ca. 1,4); Rotationsdispersion: K., E., W.

Äthylester $C_{21}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 316). — Nadeln. F: 155°. $[α]_D^{19}$: —8,6° (absol. Alkohol; p = 1,4); Rotationsdispersion in Alkohol: K., E., W.

Inakt. α.δ-Bis-benzamino-n-valeriansäure, N.N'-Dibenzoyl-dl-ornithin, dl-Ornithursäure $C_{19}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (H 266; E I 119). *B.* Durch 4-stdg. Kochen von 3-Acetamino-piperidon-(2) mit 1n-Salzsäure und nachfolgende Benzoylierung (BERGMANN, KÖSTER, *H.* **159**, 188). Zur Bildung durch Benzoylierung von inakt. α-Amino-δ-benzamino-n-valeriansäure (H 266) vgl. KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 10, 11; *C.* **1928** I, 2077. — F: 185° (K., S.). Löslichkeit in Wasser und Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569. — Ist beständig gegen Natriumhypobromit (BRIGL, HELD, HARTUNG, *H.* **173**, 142). Liefert beim

Erhitzen mit Barytwasser auf dem Wasserbad außer Nα-Benzoyl-dl-ornithin (vgl. E I 119) auch etwas 3-Benzamino-piperidon-(2) (THOMAS, KAPFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* **124**, 81).

dl-Ornithursäurenitril $C_{19}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus α-Amino-δ-benzamino-n-valeronitril und Benzoylchlorid in wäßr. Pyridin (KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 10, 11; *C.* **1928 I**, 2077). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 161—162°. — Liefert bei der Einw. von konz. Salzsäure dl-α-Amino-δ-benzamino-n-valeriansäure.

Inakt. ε-Amino-α-benzamino-n-capronsäure, Nα-Benzoyl-dl-lysin $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$ (H 266). Ist als inakt. α-Amino-ε-benzamino-n-capronsäure (s. u.) erkannt (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* **9**, 323).

Aktives Nα-Benzoyl-lysin (?) s. u. im Artikel N.N'-Dibenzoyl-l(+)-lysin.

Rechtsdrehende α-Amino-ε-benzamino-n-capronsäure, Nε-Benzoyl-l(+)-lysin $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Albumin mit Benzoylchlorid in Kaliumdicarbonat-Lösung und nachfolgendes Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 100° (GOLDSCHMIDT, KINSKY, *H.* **183**, 257). Aus N.N'-Dibenzoyl-l(+)-lysin (s. u.) beim Erwärmen mit Barytwasser auf dem Wasserbad oder bei $1^1/_2$-stdg. Kochen mit ca. 20%iger Salzsäure, neben anderen Produkten (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* **9**, 326, 328, 1064). — Blättchen (aus Wasser). F: 240° (Zers.) (G., KI.), 253° (KA., E., *Helv.* **9**, 1065 Anm.). $[\alpha]_D^{19}$: +20,1° (1 n-Salzsäure; p = 1,9) (KA., E.); $[\alpha]_D$: +27,2° (50%ige Essigsäure; c = 2) (G., KI., *H.* **183**, 260). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Eisessig und in Alkalilaugen und verd. Mineralsäuren (G., KI.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung bei 70° δ-Benzamino-n-valeriansäure (G., KI.). Liefert mit Brom und Stickoxyd in 20%iger Bromwasserstoffsäure unter Eiskühlung linksdrehende α-Brom-ε-benzamino-n-capronsäure (KA., E., *Helv.* **9**, 327). — Wird durch Phosphorwolframsäure aus saurer Lösung gefällt (G., KI., *H.* **183**, 260).

Inakt. α-Amino-ε-benzamino-n-capronsäure, Nε-Benzoyl-dl-lysin $C_{13}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (H 267). Diese Konstitution kommt der H 266, Z. 3 v. u. als inakt. ε-Amino-α-benzamino-n-capronsäure beschriebenen Verbindung zu (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* **9**, 323). — Liefert bei längerem Aufbewahren mit S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in 1 n-Natronlauge oder bei Anlagerung von Cyanamid inakt. ε-Benzamino-α-guanidino-n-capronsäure (STEIB, *H.* **155**, 302).

Aktive α.ε-Bis-benzamino-n-capronsäure, N.N'-Dibenzoyl-l(+)-lysin, N.N'-Dibenzoyl-d-lysin, d-Lysursäure $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 267). *B.* Durch Benzoylierung von l(+)-Lysin-dihydrochlorid (KARRER, EHRENSTEIN, *Helv.* **9**, 326). — F: 149—150° (K., EHR.). $[\alpha]_D^{20}$: +3,1° (0,1 n-Natronlauge; p = 3,2); $[\alpha]_D^{15}$: —8,6° (Methanol; p = 2,4) (K., EHR.; K., ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 316). — Liefert beim Erwärmen mit Barytwasser auf dem Wasserbad oder bei $1^1/_2$-stdg. Kochen mit ca. 20%iger Salzsäure Nε-Benzoyl-l(+)-lysin und geringe Mengen einer in Prismen und Nadeln krystallisierenden Verbindung, in der vielleicht Nα-Benzoyl-l(+)-lysin vorliegt (K., EHR., *Helv.* **9**, 1064).

Methylester $C_{21}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Dibenzoyl-l(+)-lysin und Diazomethan in Methanol + Äther (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 316). — Krystalle (aus Methanol). F: 114°. $[\alpha]_D^{17}$: —18,6° (Methanol; p = 1,4); Rotationsdispersion: K., E., W.

Äthylester $C_{22}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 317). — Krystalle. F: 101°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther und Wasser. $[\alpha]_D^{19}$: —16,2° (Alkohol; p = 1,5); Rotationsdispersion: K., E., W.

Inakt. α.ε-Bis-benzamino-n-capronsäure, N.N'-Dibenzoyl-dl-lysin, dl-Lysursäure $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 267). Krystalle (aus Wasser). F: 145° (SCHRYVER, BUSTON, *Pr. roy. Soc.* [B] **101**, 523; *C.* **1927 II**, 1708). Löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther, unlöslich in kaltem Wasser.

Inakt. ε-Benzamino-α-guanidino-n-capronsäure $C_{14}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ (E I 120). *B.* Aus Nε-Benzoyl-dl-lysin durch längeres Aufbewahren mit S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in 1 n-Natronlauge oder durch Anlagerung von Cyanamid (STEIB, *H.* **155**, 302). — Nadeln mit 3 H_2O (aus Wasser). F: 216°. Die wasserfreie Substanz ist sehr hygroskopisch. Schwer löslich in kaltem Wasser und in verd. Natronlauge, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Zur Einw. von Salzsäure (E I 120) vgl. ST., *H.* **155**, 303.

3.4-Bis-benzamino-buten-(3)-carbonsäure-(1), γ.δ-Bis-benzamino-allylessigsäure $C_{19}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des

Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* 54, 2752). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 156—157°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen.

Äthylester $C_{21}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von β-[Imidazolyl-(4)]-propionsäure-äthylester (Syst. Nr. 3643) mit Benzoylchlorid und Sodalösung (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* 54, 2752). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132—133°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Salzsäure δ-Benzamino-γ-oxo-n-valeriansäure-äthylester.

Aktive(?) 1.3.4-Tris-benzamino-buten-(3)-carbonsäure-(1), α.γ.δ-Tris-benzamino-allylessigsäure $C_{26}H_{23}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (s. u.) mit 10%iger Kalilauge (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* 54, 2754). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 241°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Wasser. Leicht löslich in Kalilauge.

Linksdrehender 1.3.4-Tris-benzamino-buten-(3)-carbonsäure-(1)-methylester (α.γ.δ-Tris-benzamino-allylessigsäuremethylester) $C_{27}H_{25}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 120). $[\alpha]_{578}^{18}$: —52,4° (Pyridin; p = 1,4) (LANGENBECK, *B.* 58, 228, 451). — Gibt beim Behandeln mit 3%igem Ozon in Eisessig, Kochen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Salzsäure und nachfolgenden Erwärmen mit 1n-Salzsäure auf dem Wasserbad Benzoyl-l(+)-asparaginsäure.

Rechtsdrehende α.α'-Bis-benzamino-bernsteinsäure $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Spaltung der racemischen Säure mit Hilfe von Morphin in siedendem Wasser; das Morphinsalz der rechtsdrehenden Säure scheidet sich aus, das der linksdrehenden Säure bleibt in Lösung (KUHN, ZUMSTEIN, *B.* 58, 1431). — Prismen mit $1H_2O$. F: 163—164°. Gibt das Krystallwasser im Vakuum bei 130° ab. $[\alpha]_D^{20}$: +106,5° (0,1n-Ammoniak; c = 1,4). — Morphinsalz $C_{17}H_{19}O_3N + C_{18}H_{16}O_6N_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 198—201° (unkorr.) (K., Z.). Wird im Vakuum bei 130—140° wasserfrei.

Linksdrehende α.α'-Bis-benzamino-bernsteinsäure $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* s. bei der rechtsdrehenden Säure. — Prismen. F: 163° bis 164° (Zers.) (KUHN, ZUMSTEIN, *B.* 58, 1432). $[\alpha]_D^{20}$: —104,2° (0,1n-Ammoniak; c = 1,4). — Liefert beim Kochen mit 15%iger Salzsäure linksdrehende α.α'-Diamino-bernsteinsäure und meso-α.α'-Diamino-bernsteinsäure (K., Z., *B.* 59, 484, 487).

Racemische α.α'-Bis-benzamino-bernsteinsäure, N.N'-Dibenzoyl-dl-diamino-bernsteinsäure $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 267). Zur Bildung aus dl-α.α'-Diamino-bernsteinsäure und Benzoylchlorid vgl. KUHN, ZUMSTEIN, *B.* 58, 1430. — Krystalle mit $1H_2O$ (aus 50%iger Essigsäure). F: 164° (unkorr.) (K., Z.), 183° (CHATTAWAY, HUMPHREY, *Soc.* 1927, 2137)[1]. — Wird durch Morphin in die optischen Antipoden gespalten (K., Z.). Liefert beim Kochen mit 15%iger Salzsäure erhebliche Mengen meso-α.α'-Diamino-bernsteinsäure (K., Z., *B.* 59, 484).

meso-α.α'-Bis-benzamino-bernsteinsäure, N.N'-Dibenzoyl-mesodiamino-bernsteinsäure $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 267). Zur Bildung aus meso-α.α'-Diamino-bernsteinsäure und Benzoylchlorid vgl. KUHN, ZUMSTEIN, *B.* 58, 1430. — Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 212—213° (Zers.) (K., Z.), 213° (Zers.) (CHATTAWAY, HUMPHREY, *Soc.* 1927, 2137).

Linksdrehender α.δ-Bis-benzamino-γ-oxo-n-valeriansäure-methylester, α.δ-Bis-benzamino-lävulinsäure-methylester $C_{20}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von linksdrehendem 1.3.4-Tris-benzamino-buten-(3)-carbonsäure-(1)-methylester mit 10%iger methylalkoholischer Salzsäure (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* 54, 2754). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 173—174° (W., D., J.). $[\alpha]_{578}^{22}$: —40,4° (Pyridin; p = 4,3) (LANGENBECK, HUTSCHENREUTER, *H.* 182, 308). Fast unlöslich in Wasser und kaltem Äther, ziemlich leicht löslich in Methanol und Alkohol (W., D., J.). — Reduziert Fehlingsche Lösung nicht (W., D., J.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur 4-Hexahydrobenzamino-5-oxo-2-hexahydrobenzaminomethyl-tetrahydrofuran (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2643) und geringe Mengen einer damit diastereoisomeren Verbindung(?) vom Schmelzpunkt 248° (L., H.). — Phenylhydrazon $C_{26}H_{25}O_4N_4$. F: 221—222° (W., D., J.).

$C_6H_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot HC$ — CH_2
OC —O— $CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_{11}$

[1] Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] gibt TAMURA (*J. Biochem. Tokyo* 27, 335; *C.* 1939 I, 1165) den Schmelzpunkt 152° an.

k) Kupplungsprodukte aus Benzamid und anorganischen Sauerstoffsäuren.

N-Chlor-benzamid, Benzchloramid $C_7H_6ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NHCl$ (H 268; E I 120). *B.* Zur Bildung durch Einw. von Chlor auf Benzamid (E I 120) vgl. ELLIOTT, *Soc.* **121**, 203. Aus N.N-Dichlor-benzamid beim Aufbewahren an der Luft, bei der Einw. von Salzsäure oder schwefliger Säure sowie bei der Umsetzung mit Benzamid (E., *Soc.* **121**, 208). — F: 117°. — Löst sich in Ammoniak unter Bildung von Phenylharnstoff; beim Aufbewahren der wäßr. Lösung des Ammoniumsalzes bildet sich ω.ω'-Diphenyl-biuret (E., *Soc.* **121**, 205). Zur Einw. von Alkali auf N-Chlor-benzamid (H 268) vgl. E., *Soc.* **121**, 203. Gibt beim Behandeln mit Natrium oder Natriummalonester in Benzol N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (E., *Soc.* **121**, 207). Beim Kochen von N-Chlor-benzamid mit Aluminiumchlorid in Benzol entsteht Benzamid (E., *Soc.* **121**, 207). Gibt mit $^1/_2$ Mol Natriumäthylat-Lösung N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff, mit 1 Mol Natriumäthylat-Lösung Carbanilsäureäthylester, mit 2 Mol Natriumäthylat-Lösung das Natriumsalz des Carbanilsäureäthylesters (E., *Soc.* **121**, 206). Bei tropfenweiser Zugabe von Natronlauge zu einer Lösung von N-Chlor-benzamid und überschüssigem Phenol in Wasser entsteht Carbanilsäure-phenylester (E., *Soc.* **121**, 206). Beim Behandeln mit Anilin erhält man hauptsächlich Benzanilid, beim Erwärmen mit Anilin und verd. Natronlauge entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff; mit Dimethylanilin bildet sich unter Violettfärbung Benzamid (E., *Soc.* **121**, 207, 208). Reagiert mit Phthalimidkalium in Alkohol unter Bildung von N-Phenyl-N'-phthalyl-harnstoff (Syst. Nr. 3214) (E., *Soc.* **121**, 206). — Ammoniumsalz $NH_4C_7H_5ONCl$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von N-Chlor-benzamid in warmem Benzol (ELLIOTT, *Soc.* **121**, 205). Nadeln. Schmilzt bei ca. 106° unter Ammoniak-Entwicklung. Löslich in kaltem Wasser.

N-Benzoyl-chlorcarbamidsäure-äthylester, N-Chlor-N-benzoyl-urethan $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von N-Chlor-urethan mit Benzoylchlorid und 1 Mol 1n-Kalilauge (TRAUBE, GOCKEL, *B.* **56**, 390). — Wird durch schweflige Säure in Wasser + Äther zu N-Benzoyl-urethan reduziert.

N.N-Dichlor-benzamid, Benzdichloramid $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NCl_2$. *B.* Beim Leiten eines raschen Chlorstroms in eine Lösung von Benzamid in Wasser oder Eisessig (ELLIOTT, *Soc.* 121, 203, 208). — Gelbes Öl. — Beim Aufbewahren an der Luft sowie bei Einw. von schwefliger Säure oder Salzsäure erhält man N-Chlor-benzamid. Aus der Lösung in konz. Schwefelsäure fällt beim Verdünnen mit Wasser unter Chlor-Entwicklung N-Chlor-benzamid aus. Löst sich in verd. Natronlauge unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Phenylisocyanat, Benzonitril und Benzoesäure. Spaltet in kalter Sodalösung unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Stickstoff Benzoesäure ab. Liefert mit Ammoniak Phenylharnstoff. Gibt bei der Umsetzung mit Acetamid N-Chlor-acetamid, mit Benzamid N-Chlor-benzamid.

N-Brom-benzamid, Benzbromamid $C_7H_6ONBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NHBr$ (H 268; E I 120). Liefert mit Quecksilberdiphenyl in Benzol im Sonnenlicht erst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad, Phenylquecksilberbromid (Syst. Nr. 2347) und Phenylisocyanat (nachgewiesen durch Überführung in N.N'-Diphenyl-harnstoff) (KHARASCH, *Am. Soc.* **43**, 1892).

Sulfidobisbenzamid $C_{14}H_{12}O_2N_2S = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2S$ s. S. 214.

l) Kupplungsprodukte aus Benzoesäure, Ammoniak und Halogenwasserstoffsäuren.

Benzamidchlorid, α.α-Dichlor-benzylamin $C_7H_7NCl_2 = C_6H_5\cdot CCl_2\cdot NH_2$ (H 270). Ist nach HANTZSCH (*B.* **64** [1931], 667) als Dihydrochlorid des Benzonitrils aufzufassen. Entsprechendes gilt auch für Benzamidbromid $C_7H_7NBr_2$ (H 270) und für Benzamidjodid $C_7H_7NI_2$ (H 270).

m) Derivate des Isobenzamids $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot OH$.

Benziminomethyläther $C_8H_9ON = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$ (H 270; E I 120). Zur Bildung aus dem Silbersalz des Benzamids und Methyljodid (H 270) vgl. v. AUWERS, WEGENER, *J. pr.* [2] **106**, 242. — Geht bei jahrelangem Aufbewahren in 2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin (Kyaphenin) über (JOHNSON, BASS, *Am. Soc.* **44**, 1342). — Pikrat. F: 163—164° (v. AU., W.).

Benziminoäthyläther $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 271; E I 120). Zersetzt sich bei jahrelangem Aufbewahren teilweise unter Bildung von Benzonitril und 2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin (JOHNSON, BASS, *Am. Soc.* **44**, 1342). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an einer Quecksilberkathode in 10%iger Schwefelsäure bei 5—10° Benzylamin (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 360529; *C.* **1923** II, 478; *Frdl.* **14**, 345).

Benziminopropyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 273). *B.* Aus dem Silbersalz des Benzamids und Allyljodid in Äther (v. AUWERS, WEGENER, *J. pr.* [2] **106**, 228, 242). — Kp_{12}: 113—116°. — Liefert beim Eindampfen mit konz. Salzsäure Benzamid, mit

verd. Salzsäure Ammoniumchlorid. Mit Pikrinsäure in Alkohol oder Äther erhält man Ammoniumpikrat; das H 273 beschriebene Pikrat des Benziminopropyläthers war möglicherweise ebenfalls Ammoniumpikrat (v. AU., W.).

Benziminoisobutyläther $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 273). Zersetzt sich bei jahrelangem Aufbewahren unter Bildung von Benzonitril und 2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin (JOHNSON, BASS, *Am. Soc.* **44**, 1342).

Benziminophenyläther $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_6H_5$. — Hydrochlorid $C_{13}H_{11}ON + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phenol in Benzonitril unter Eiskühlung (HOUBEN, *B.* **59**, 2885). Etwas hygroskopisches Krystallpulver (aus Eisessig + Äther). F: 180° (Zers.).

N-Methyl-benziminophenyläther $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natriumphenolat und N-Methyl-benzimidchlorid in absol. Äther (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1747). — Krystalle (aus Alkohol). F: 30—31° (Zers.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert bei der Einw. von 50%iger Schwefelsäure Phenylbenzoat.

Benzoesäure - [N - benzoyl - benzimidsäure] - anhydrid, O.N - Dibenzoyl - isobenzamid $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 274). Ist als Benzoat des α-Benzilmonoxims (S. 204) erkannt worden (MEISENHEIMER, LAMPARTER, *B.* **57**, 277).

N-Methyl-benzimidchlorid $C_8H_8NCl = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot CH_3$ (H 274). Liefert mit Natriumphenolat in absol. Äther N-Methyl-benziminophenyläther (CHAPMAN, *Soc.* **1927**, 1747).

n) Nitril der Benzoesäure.

Benzonitril $C_7H_5N = C_6H_5\cdot CN$ (H 275; E I 121).

Bildung und Darstellung.

B. In geringer Menge neben Diphenyldisulfid und anderen Produkten durch Erhitzen von Brombenzol mit Kupfer(I)-rhodanid in trockenem Pyridin auf 180° und nachfolgende Destillation unter vermindertem Druck (ROSENMUND, HARMS, *B.* **53**, 2233). Aus Benzaldehyd und Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure, neben Formanilid (KNOLL & Co., SCHMIDT, D.R.P. 427858; *C.* **1926** I, 3627; *Frdl.* **15**, 222) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff (K. & Co., SCH., D.R.P. 455585; *C.* **1928** I, 1715; *Frdl.* **16**, 2862). Beim Leiten der Dämpfe von Benzyliden-äthylamin, Benzyliden-anilin oder Benzyliden-o-toluidin über Nickel bei 420—430°, neben anderen Produkten (MAILHE, *Bl.* [4] **27**, 231, 232; *A. ch.* [9] **13**, 196—198). Durch Kochen von α-Benzaldoxim mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (PASSERINI, *G.* **56**, 124). Bei längerer Ultraviolett-Bestrahlung einer Lösung von N-Methyl-isobenzaldoxim in Benzol (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **125**, 553). Aus Benzaldehyd-phenylhydrazon beim Erwärmen mit Zinkchlorid (CIUSA, PESTALOZZA, *G.* **39** I [1909], 304 Anm. 1; C., *G.* **51** II, 125). In geringer Menge neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Acetophenon-oxim mit japanischer saurer Erde auf 180° (INOUE, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 177; *C.* **1926** II, 2711).

Neben anderen Produkten beim Überleiten von Benzoesäuremethylester oder -äthylester mit Äthylamin, Isoamylamin oder 4-Amino-heptan über Aluminiumoxyd bei 470—500° (MAILHE, *C. r.* **170**, 813, 815; *A. ch.* [4] **13**, 224, 226). Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf Benzamid in Pyridin in der Kälte (FREUNDLER, *Bl.* [4] **9** [1911], 738 Anm.). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Überleiten von Benzamidoxim über Kupfer in Wasserstoff-Atmosphäre bei 200° (YAMAGUCHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 37; *C.* **1926** I, 3538).

Durch Leiten von Anilin und Ameisensäuremethylester über aktive Kohle bei 420—430° (I.G. Farbenind., D.R.P. 482943; *C.* **1929** II, 3186; *Frdl.* **16**, 700). Neben Anilin beim Überleiten von Formanilid-Dampf über Aluminiumoxyd bei 400° (MAILHE, *C. r.* **176**, 689). Beim Behandeln von Benzoldiazoniumchlorid mit Kalium-nickel(II)-cyanid-Lösung bei 100° (KORCZYNSKI, MROZINSKI, VIELAU, *C. r.* **171**, 183). Bei der Zinkstaub-Destillation von α.β-Benzisothiazolon (REISSERT, *B.* **61**, 1682).

Darst. Technische Darstellung von Benzonitril durch Schmelzen von Natriumbenzolsulfonat mit Natriumcyanid: MCKEE, STRAUSS, *Chem. met. Eng.* **24**, 641, 697; *C.* **1922** II, 442. Zur Darstellung nach SANDMEYER (H 276) vgl. CLARKE, READ, *Am. Soc.* **46**, 1002. Man erhitzt Benzamid mit p-Toluolsulfochlorid und Natriumchlorid oder mit β-Naphthalinsulfochlorid und Kaliumchlorid auf 100—130° (Höchster Farbw., D.R.P. 380323; *C.* **1924** I, 1272; *Frdl.* **14**, 366).

Physikalische Eigenschaften.

Kp: 190,7° (korr.) (BINGHAM, VAN KLOOSTER, KLEINSPEHN, *J. phys. Chem.* **24**, 1). D_4^t zwischen 0° (1,0209) und 100° (0,9319): B., v. KL., KL.; zwischen 0° (1,0222) und 70° (0,9600): MARTIN, *Soc.* **1928**, 3273; $D_4^{11,6}$: 1,0109 (v. AUWERS, *B.* **61**, 1048). Viscosität zwischen 0,26° (0,01957 g/cmsec) und 100° (0,005151 g/cmsec): B., v. KL., KL., *J. phys. Chem.* **24**, 7; zwischen 0° (0,0194 g/cmsec) und 70° (0,00666 g/cmsec): M., *Soc.* **1928**, 3281. Zur Viscosität vgl. a. VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 16. Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1186. — $n_\alpha^{11,6}$: 1,5269; $n_{567,56}^{11,6}$:

1,5326; $n_\beta^{11,6}$: 1,5464; $n_\gamma^{11,6}$: 1,5587 (v. AUWERS, *B.* **61**, 1048). Ultrarot-Absorptionsspektrum zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of Infra-red Spectra [Washington 1905], S. 157, 159, 244. Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes: ACLY, *Ph. Ch.* **135**, 255; von Lösungen in Alkohol: PURVIS, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **21**, 786; *C.* **1924** I, 1484; in Tetrachlorkohlenstoff, Methanol und Hexan: SCHEIBE, *B.* **59**, 2623. Lichtzerstreuung in flüssigem Benzonitril: BANERJEE, *Indian J. Phys.* **2**, 51; *C.* **1928** I, 1838; ROCARD, *C. r.* **180**, 53. Raman-Spektrum: DADIEU, KOHLRAUSCH, *M.* **53/54**, 288; *B.* **63** [1930], 259; PETRIKALN, *Ph. Ch.* [B] **3**, 362; P., HOCHBERG, *Ph. Ch.* [B] **4**, 300. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Benzonitril: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **2**, 491; *C.* **1928** II, 2098; KATZ, *Z. Phys.* **45**, 110; *C.* **1928** I, 154. Kathodenstrahlenluminescenz von flüssigem Benzonitril: MARSH, *Soc.* **1927**, 126. Tesla-Luminescenzspektrum von Benzonitril-Dampf: MCVICKER, MARSH, STEWART, *Soc.* **123**, 2153. Über Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen vgl. NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2002. — Dielektr.-Konst.: 26,3 (KOCH, *Soc.* **1928**, 279). Dipolmoment von Benzonitril im Dampfzustand zwischen 383° und 525° K: 4,37±0,02 D (GROVES, SUGDEN, *Soc.* **1934**, 1097; **1935**, 972), in Benzollösung bei 18°: 3,93, bei 40°: 3,92, bei 60°: 3,88 D (HASSEL, NAESHAGEN, *Ph. Ch.* [B] **8** [1930], 361; vgl. EIDE, HASSEL, *C.* **1930** II, 2234; WERNER, *Ph. Ch.* [B] **4**, 382, 397); bei 20,6°: 3,91 D (BERGMANN, ENGEL, SÁNDOR, *Ph. Ch.* [B] **10** [1930], 411); bei 22°: 3,94 D (POLTZ, STEIL, STRASSER, *Ph. Ch.* [B] **17** [1932], 156); in verschiedenen Lösungsmitteln zwischen —78,5° und +40°: COWLEY, PARTINGTON, *Soc.* **1936**, 1184. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: KOCH, *Soc.* **1928**, 272, 525; MARTIN, *Soc.* **1928**, 3275; R. MÜLLER, GRIENGL, MOLLANG, *M.* **47**, 88. Magnetische Doppelbrechung: SZIVESSY, *Z. Phys.* **18**, 104; *C.* **1924** I, 2567.

Benzonitril ist sehr leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd und Ammoniak mit gelber Farbe (DE CARLI, *G.* **57**, 352). Lösungsvermögen für Silbernitrat: R. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **142**, 130; KOCH, *Soc.* **1928**, 279. Thermische Analyse des quinären Systems mit Benzamid, Acetanhydrid, Essigsäure und N-Acetyl-benzamid: KREMANN, RÖSLER, PENKNER, *M.* **43**, 145. Adsorption des Dampfes an Tierkohle: ALEXEJEWSKI, Ж. **55**, 417; *C.* **1925** II, 642. Dielektrizitäts-Konstante von Lösungen von Diäthylaminhydrochlorid und ähnlichen Verbindungen in Benzonitril bei 20°: WALDEN, WERNER, *Ph. Ch.* **124**, 418. Elektrische Leitfähigkeit von Silbernitrat in Benzonitril bei 25°: MÜLLER, GRIENGL, MOLLANG, *M.* **47**, 102; KOCH, *Soc.* **1928**, 279, 526; von Kaliumjodid, Natriumjodid, Lithiumjodid, Lithiumbromid und Silbernitrat in Benzonitril bei verschiedenen Temperaturen: MARTIN, *Soc.* **1928**, 3277; vgl. a. DAVIES, *Soc.* **1933**, 647; von Trimethyl-p-tolyl-ammoniumjodid in Benzonitril bei 25°: CREIGHTON, WAY, *J. Franklin Inst.* **186** [1918], 693; *C.* **1920** III, 43. Beweglichkeit verschiedener Ionen in Benzonitril: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* **18** [1924/26], 600; LATTEY, *Phil. Mag.* [7] **6**, 262; *C.* **1928** II, 2430. Kataphorese von Wasser und wäßr. Elektrolytlösungen in Benzonitril: GYEMANT, *Ph. Ch.* **102**, 82. EMK der Kette Silber/Silbernitrat in Wasser/Silbernitrat in Benzonitril/Silber bei Zimmertemperatur und bei 25°: KOCH, *Soc.* **1928**, 275, 526. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen Benzonitril und wäßr. Lösungen verschiedener Elektrolyte: FREUNDLICH, GYEMANT, *Ph. Ch.* **100**, 194.

Hemmende Wirkung auf die Autoxydation von Benzaldehyd: MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 688.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Bleibt bei jahrzehntelangem Aufbewahren unverändert (JOHNSON, BASS, *Am. Soc.* **44**, 1342). Entzündungstemperatur in Luft: EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 258; *C.* **1928** II, 211. Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an Platin- oder Bleidioxyd-Anoden in verd. Schwefelsäure Benzoesäure, geringe Mengen Brenzcatechin, eine bei 151° schmelzende Verbindung $C_7H_5O_2N$ und andere Produkte (FICHTER, GRISARD, *Helv.* **4**, 929). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung, auch in Gegenwart von Kupfer, Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **173**, 320). Benzonitril gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumkohle in alkoh. Salzsäure (HARTUNG, *Am. Soc.* **50**, 3373) oder von Palladium in Eisessig (ROSENMUND, PFANKUCH, *B.* **56**, 2260) Benzylamin. Bei Anwendung von Platinoxyd erhält man in Eisessig viel Benzylamin und wenig Dibenzylamin, in Alkohol viel Dibenzylamin und wenig Benzylamin, in Acetanhydrid Acetylbenzylamin (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3056). Benzylamin und Dibenzylamin entstehen ferner in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen bei der Hydrierung in Gegenwart von Kupfer bei 150—210°, neben nicht isoliertem Benzaldimid (KOMATSU, ISHIDA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 333; *C.* **1928** I, 2370), in Gegenwart von Nickel-Bimsstein bei ca. 175° und 10—11 mm Druck (GRIGNARD, ESCOURROU, FARGIER, *Bl.* [4] **49** [1930], 525; vgl. MIGNONAC, *A. ch.* [11] **2** [1934], 246), in Gegenwart von Nickel in wäßr. Alkohol+Essigester, neben Benzaldehyd (RUPE, HODEL, *Helv.* **6**, 868) sowie in Gegenwart von Nickel in Tetralin, Dekalin, Isoamylalkohol oder Isoamyläther bei 110—130° und 20 Atm.; bei Verwendung von Cyclohexanol als Lösungsmittel entsteht unter diesen Bedingungen außerdem Cyclohexyl-benzyl-amin (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1995). Benzonitril liefert beim Behandeln mit wasserfreiem Zinn(II)-chlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther und Verseifen des entstandenen Benzaldimin-chlorostannats mit warmem Wasser Benzaldehyd (STEPHEN, *Soc.* **127**, 1876).

Die bei der Einw. von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder 70%iger Jodwasserstoffsäure auf Benzonitril (H 277) entstehenden Verbindungen werden nicht als Amidhalogenide $C_6H_5\cdot CX_2\cdot NH_2$, sondern als additionelle Verbindungen $C_6H_5\cdot CN + 2HX$ (s. u.) angesehen (HANTZSCH, *B.* **64** [1931], 667). Zur Nitrierung (H 277) vgl. BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* **1928**, 430; FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 2231, 2237, 2238. Beim Eintropfen in unverdünnte Überchlorsäure erfolgt Explosion (HANTZSCH, *B.* **64** [1931], 670). Geht beim Leiten mit Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° (MAILHE, *C. r.* **171**, 246; *Bl.* [4] **27**, 754) oder beim Erhitzen mit krystallisierter Phosphorsäure auf 155—160° (BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 603) in Benzoesäure über.

Geschwindigkeit der Addition von Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Natriumäthylat in absol. Alkohol bei 60,6° und 1,75 Atm.: KINDLER, *A.* **450**, 12. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von Benzonitril in Äther entstehen geringe Mengen N-Thiobenzoyl-benzamidin (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 298; *C.* **1928** I, 1765).

Die äther. Lösung färbt sich beim Behandeln mit Natrium dunkelrot und gibt bei nachfolgender Umsetzung mit Alkohol Kyaphenin (Syst. Nr. 3818) und eine grüne, ölige Verbindung C_7H_7N, deren Perchlorat $C_7H_7N + HClO_4$ in Tafeln krystallisiert (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 57). Gibt mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur einen roten. in Wasser und Äther unlöslichen Niederschlag (KRAUS, WHITE, *Am. Soc.* **45**, 775). Liefert beim Erhitzen mit Natriumamid auf 250° im Rohr Benzol und Natriumcyanamid (CORNELL, *Am. Soc.* **50**, 3317). Beim Behandeln mit Natriumamid oder Kaliumamid und flüssigem Ammoniak erhält man die entsprechenden Salze des Benzamidins (S. 199) (C., *Am. Soc.* **50**, 3315). Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und flüssigem Ammoniak im Rohr auf 175° bildet sich wenig Kaliumbenzamid (C., *Am. Soc.* **50**, 3316). Mit Ammoniumchlorid und flüssigem Ammoniak bei 200° entsteht Benzamidin (C., *Am. Soc.* **50**, 3317). Benzonitril gibt mit wasserfreiem Hydrazin bei wochenlangem Aufbewahren oder beim Erhitzen auf dem Wasserbad 3.6-Diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. Nr. 4026) (E. MÜLLER, HERRDEGEN, *J. pr.* [2] **102**, 136).

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende methyl- oder äthylalkoholische Lösungen von Benzonitril bildet sich Methylbenzoat bzw. Äthylbenzoat (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 170).

Beim Sättigen einer Lösung äquimolekularer Mengen Benzonitril und Thioessigsäure in Äther mit Chlorwasserstoff erhält man Thiobenzamid und geringere Mengen N-Thiobenzoyl-benzamidin (S. 291) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 296; *C.* **1928** I, 1764); die gleichen Produkte entstehen auch bei den analog ausgeführten Reaktionen mit Thioessigsäure-anilid, -α-naphthylamid und -β-naphthylamid sowie mit Thioformanilid (I., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 197; *C.* **1927** II, 1268). N-Thiobenzoyl-benzamidin bildet sich auch bei analoger Behandlung von Benzonitril und Thiobenzoesäure-α-naphthylamid oder -β-naphthylamid (I., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 196; *C.* **1927** II, 1268), während man bei der Umsetzung mit Thio-p-toluylsäureamid in Äther N-[Thio-p-toluyl]-benzamidin (Syst. Nr. 941) (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 286; *C.* **1928** I, 1764), bei der Umsetzung mit Thiobenzanilid α-Imino-α'-phenylimino-dibenzylsulfid (Syst. Nr. 1611) (I., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 194; *C.* **1927** II, 1268) erhält.

Benzonitril reagiert mit Methylmagnesiumbromid in Äther unter Bildung von Acetophenon und wenig 2.4.6-Triphenyl-pyridin (Syst. Nr. 3094) (ECTORS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **9**, 501; *C.* **1924** I, 913). Gibt bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser oder Ammoniak Benzophenonimid (BARY, *Bl. Soc. Chim. Belg.* **31**, 398; *C.* **1923** III, 123; CORNELL, *Am. Soc.* **50**, 3317; vgl. BIGIAVI, *G.* **51** II, 326). Bei der Umsetzung mit Benzylmagnesiumchlorid und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man Desoxybenzoin und 3.4.5.6-Tetraphenyl-hexahydropyridazin (Syst. Nr. 3494); beim Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Ammoniak bildet sich 3.4.5-Triphenyl-Δ^2-pyrazolin (Syst. Nr. 3491) (E.).

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 377.

Additionelle Verbindungen.

Verbindung mit Chlorwasserstoff $C_7H_5N + 2HCl$. Ist H 270 als Benzamidchlorid $C_6H_5\cdot CCl_2\cdot NH_2$ beschrieben; zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* **64** [1931], 669. — Verbindung mit Bromwasserstoff $C_7H_5N + 2HBr$. Ist H 270 als Benzamidbromid $C_6H_5\cdot CBr_2\cdot NH_2$ beschrieben; zur Konstitution vgl. HA. *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoff in die Lösung von Benzonitril in Benzol oder Äther (HA.). Wird durch Feuchtigkeit zersetzt. Gibt beim Aufbewahren Bromwasserstoff ab. — Verbindung mit Jodwasserstoff $C_7H_5N + 2HI$. Ist H 270 als Benzamidjodid $C_6H_5\cdot CI_2\cdot NH_2$ beschrieben; zur Konstitution vgl. HA.

Verbindung mit Berylliumchlorid $2C_7H_5N + BeCl_2$. Nadeln. Löslich in trockenem Alkohol, Äther und Aceton, fast unlöslich in Benzol; löst sich in Wasser unter Zersetzung (FRICKE, RUSCHHAUPT, *Z. anorg. Ch.* **146**, 110). An trockener Luft beständig.

Verbindung mit Phenyl-[10-methoxy-anthranyl-(9)]-ketimid-hydrochlorid $C_{22}H_{17}ON + C_7H_5N + HCl$. Rote Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure) (KROLLPFEIFFER, *A.* **462**, 55). Wird bei der Destillation mit Wasserdampf zersetzt. — Verbindung mit [4-Chlor-phenyl]-[10-methoxy-anthranyl-(9)]-ketimid-hydrochlorid $C_{22}H_{16}ONCl + C_7H_5N + HCl$. Rotgelber Niederschlag (K., *A.* **462**, 57).

Benzonitriloxyd $C_7H_5ON = C_6H_5 \cdot C ⋮ N:O$ (H **27**, 38). Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* **61**, 1044. — An zwei Präparaten wurde gefunden $D_4^{12,2}$: 1,2190; $n_\alpha^{12,2}$: 1,5895; $n_{587,56}^{12,2}$: 1,5969; $n_\beta^{12,2}$: 1,6146 und $D_4^{12,3}$: 1,2154; $n_\alpha^{12,3}$: 1,5911; $n_{587,56}^{12,3}$: 1,5986; $n_\beta^{12,3}$: 1,6167 (v. AUWERS, *B.* **61**, 1049).

o) Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und 2 Mol Ammoniak.

Benzamidin $C_7H_8N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ (H 280; E I 123). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Benzaldehydimid mit Jod in flüssigem Ammoniak bei —39° (STRAIN, *Am. Soc.* **49**, 1564) oder mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei 210° (ST., *Am. Soc.* **49**, 1563). Das Natriumsalz bzw. das Kaliumsalz entsteht aus Benzonitril bei der Einw. von Natriumamid oder Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (CORNELL, *Am. Soc.* **50**, 3315). Beim Kochen von 3-Phenyl-1.2.4-oxdiazolon-(5) (Syst. Nr. 4548) mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, *G.* **53**, 820).

Das Hydrochlorid geht beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung in N-Chlor-benzamidin über (ROBIN, *C. r.* **177**, 1305). Bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung oder Jodstickstoff auf eine alkal. Lösung des Hydrochlorids entsteht N-Jod-benzamidin (BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* **171**, 39; R., *C. r.* **173**, 1085; *A. ch.* [9] **16**, 125). Beim Behandeln des Nitrats mit konz. Schwefelsäure, zunächst unter Kühlung, dann bei 100°, erhält man 3-Nitro-benzamidin (FORSYTH, NIMKAR, PYMAN, *Soc.* **1926**, 802). Das Kaliumsalz des Benzamidins liefert beim Erhitzen mit Kaliumamid Benzol und Cyanamid (CORNELL, *Am. Soc.* **50**, 3317). Benzamidin kondensiert sich mit 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) (E II **7**, 528) in Gegenwart von Piperidin in siedendem Alkohol zu 2-Phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinazolin; reagiert analog mit 1-Acetyl-cyclohexanon-(2) (unter Bildung von 4-Methyl-2-phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinazolin) und mit Methylhomologen des 1-Acetyl-cyclohexanons-(2) (MITTER, BHATTACHARYA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 151, 156; *C.* **1927** II, 1703). Beim Behandeln des Carbonats mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhält man 2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin (Kyaphenin; Syst. Nr. 3818) (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, *G.* **53**, 821). Benzamidin gibt bei längerem Aufbewahren mit Diäthyloxalat in wäßr. Kalilauge oder beim Behandeln mit Oxalylchlorid in Äther 4.5-Dioxo-2-phenyl-Δ^1-imidazolin (Syst. Nr. 3592) (MI., SINHA, *J. indian chem. Soc.* **3**, 402; *C.* **1927** I, 1470). Kondensiert sich mit Äthoxymethylen-cyanessigsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung zu 2-Phenyl-5-cyan-pyrimidon-(4) (Syst. Nr. 3696) (MI., PALIT, *J. indian chem. Soc.* **2**, 62; *C.* **1926** I, 118). Setzt sich mit Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester in siedender Natriumäthylat-Lösung zu 4-Oxy-2-phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinazolin (Syst. Nr. 3570) um; reagiert analog mit 3-Methyl- und 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (MI., BHA.). Liefert beim Aufbewahren mit der äquimolekularen Menge $\gamma.\gamma$-Diäthoxy-acetessigsäure-äthylester in neutraler wäßr. Lösung N-[$\gamma.\gamma$-Diäthoxy-acetoacetyl]-benzamidin (?) (S. 200), in alkal. Lösung 6-Oxy-4-diäthoxymethyl-2-phenyl-pyrimidin (Syst. Nr. 3593) und geringe Mengen einer Verbindung $C_{22}H_{26}O_3N_4$ (Prismen aus Alkohol; schmilzt bei 106°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 136°; löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien) (JOHNSON, MIKESKA, *Am. Soc.* **42**, 2352).

Salze und additionelle Verbindungen des Benzamidins. Hydrochlorid $C_7H_8N_2 + HCl + 2H_2O$ (H 282). Phosphorescenz nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2002. — Hydrojodid $C_7H_8N_2 + HI$. Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich an der Luft (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, *G.* **53**, 820). — Nitrat $C_7H_8N_2 + HNO_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 128° (korr.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (FORSYTH, NIMKAR, PYMAN, *Soc.* **1926**, 802). — Carbonat $C_7H_8N_2 + H_2CO_3$. Blättchen. F: 95° (Zers.) (P., Z.-L.). An der Luft beständig.

Natriumsalz $NaC_7H_7N_2$. *B.* s. S. 198. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in flüssigem Ammoniak (CORNELL, *Am. Soc.* **50**, 3315). — Kaliumsalz $KC_7H_7N_2$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in flüssigem Ammoniak (C., *Am. Soc.* **50**, 3315). — Kupfer(I)-salz $CuC_7H_7N_2$. *B.* Beim Aufbewahren des Kupfer(II)-salzes (C., *Am. Soc.* **50**, 3316). Krystalle. Unlöslich in flüssigem Ammoniak. — Kupfer(II)-salz $Cu(C_7H_7N_2)_2$. *B.* Aus Kupfer(II)-tetramminnitrat und Kaliumbenzamidin in flüssigem Ammoniak (C.). Krystalle. Sehr schwer löslich oder unlöslich in flüssigem Ammoniak. Wandelt sich beim Aufbewahren in das Kupfer(I)-salz um. — Silbersalz $AgC_7H_7N_2$. *B.* Durch Umsetzung von Kalium-benzamidin mit Silbernitrat in flüssigem Ammoniak (C.). Krystalle. Sehr schwer löslich oder unlöslich in flüssigem Ammoniak.

Pikrat $C_7H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 233° (STRAIN, *Am. Soc.* **49**, 1564), 235° (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, *G.* **53**, 820). — Verbindung mit 5-Jod-vanillin. *B.* Aus Vanillin und N-Jod-benzamidin in sehr schwach essigsaurer Lösung (BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* **172**, 454). Prismen.

F: 115° (Zers.). — Verbindung mit Jodcyan $C_7H_8N_2 + ICN$. *B.* Beim Behandeln von Benzamidin-hydrochlorid mit Jodcyan in alkal. Lösung (ROBIN, *C. r.* **178**, 1086). Zersetzliche Nadeln. F: ca. 72° (Zers.). Unter Zersetzung schwer löslich in Benzol, leicht in Äther. Scheidet aus salzsaurer Kaliumjodid-Lösung Jod aus.

N-Methyl-benzamidin $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot CH_3$ (H 283). *B.* Salze des N-Methyl-benzamidins entstehen in mäßiger Ausbeute bei der Einw. von Methyljodid auf Benzamidin oder von Ammoniak auf N-Methyl-benzimidchlorid, besser durch Umsetzung von Benziminoäthyläther-hydrochlorid mit Methylaminhydrochlorid in Natriumäthylat-Lösung (PYMAN, *Soc.* **123**, 3369). — Öl. — Gibt beim Behandeln mit Methyljodid N.N-Dimethyl-benzamidin, N.N'-Dimethyl-benzamidin und N.N.N'-Trimethyl-benzamidin. — Hydrochlorid $C_8H_{10}N_2 + HCl + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 222—223° (korr.). — Pikrat $C_8H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 130—132° (korr.).

N.N-Dimethyl-benzamidin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben N.N'-Dimethylbenzamidin und N.N.N'-Trimethyl-benzamidin durch Umsetzung von N-Methyl-benzamidin mit überschüssigem Methyljodid (PYMAN, *Soc.* **123**, 3370). Aus Dimethylcyanamid und Phenylmagnesiumbromid in Äther (VUYLSTEKE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 535; *C.* **1927** I, 888). — Öl. Kp_{11}: 118°; D_4^{20}: 1,0160 (V.). — Scheidet bei längerem Aufbewahren Benzamid ab (P.). Gibt beim Kochen mit Natronlauge Benzoesäure, Dimethylamin und Ammoniak (V.; P.). Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Methyljodid in Natronlauge N.N.N'-Trimethyl-benzamidin (P.). — Hydrochloride: $C_9H_{12}N_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 252—253° (korr.) (P.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_9H_{12}N_2 + 2HCl$. Krystalle. F: ca. 250° (Zers.) (V). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_9H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Tafeln (aus Alkohol). Sintert bei 122°; F: 134° (korr.) (P.).

N.N'-Dimethyl-benzamidin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Neben N.N-Dimethylbenzamidin und N.N.N'-Trimethyl-benzamidin beim Behandeln von N-Methyl-benzamidin mit überschüssigem Methyljodid (PYMAN, *Soc.* **123**, 3370). — Tafeln mit $^1/_2 H_2O$ (aus Äther). F: 80—81° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Spaltet bei der Destillation mit 10%iger Natronlauge Methylamin ab. — Hydrochlorid $C_9H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 255—256° (korr.). — Pikrat $C_9H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: 171—172° (korr.).

N.N.N'-Trimethyl-benzamidin $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandlung von N-Methyl-benzamidin oder von N.N-Dimethyl-benzamidin mit Methyljodid und Natronlauge (PYMAN, *Soc.* **123**, 3370, 3371). — Öl. — Bei der Destillation des Hydrojodids mit 10%iger Natronlauge bilden sich Methylamin und Dimethylamin (P.). Das Nitrat gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure N.N.N'-Trimethyl-3-nitro-benzamidin (FORSYTH, NIMKAR, PYMAN, *Soc.* **1926**, 803). — Hydrojodid $C_{10}H_{14}N_2 + HI$. Nadeln (aus Wasser). F: 258—262° (korr.) (P.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Nitrat $C_{10}H_{14}N_2 + HNO_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 195—196° (korr.) (F., N., P.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 138° (korr.) (P.).

N-[γ.γ-Diäthoxy-β-oxo-butyryl]-benzamidin(?), N-[γ.γ-Diäthoxy-acetoacetyl]-benzamidin(?) $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (?). *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzamidin und γ.γ-Diäthoxy-acetessigester in neutraler wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (JOHNSON, MIKESKA, *Am. Soc.* **42**, 2353). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145° (Zers.). Leicht löslich in Natronlauge. — Geht beim Schmelzen oder Behandeln mit Alkali in 6-Oxy-4-diäthoxymethyl-2-phenyl-pyrimidin (Syst. Nr. 3593) über.

N-Chlor-benzamidin, Benzchloramidin $C_7H_7N_2Cl = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NHCl$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(:NCl) \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf eine wäßr. Lösung von Benzamidinhydrochlorid (ROBIN, *C. r.* **177**, 1305). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Setzt aus schwach saurer Kaliumjodid-Lösung Jod in Freiheit. Entwickelt beim Kochen mit sehr verdünnter Säure Chlor. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° entstehen Benzoesäure, Benzamidin, Benzonitril und Kyaphenin. Reagiert nicht mit Antipyrin. — Reizt in feinverteilter Form zum Niesen.

N-Chlor-N'-acetyl-benzamidin $C_9H_9ON_2Cl = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NHCl$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus N-Chlor-benzamidin beim Kochen mit Acetanhydrid in Benzol (ROBIN, *C. r.* **177**, 1306). — Krystalle. F: 122°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Setzt aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod in Freiheit.

N-Jod-benzamidin, Benzjodamidin $C_7H_7N_2I = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NHI$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(:NI) \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung oder Jodstickstoff auf Benzamidin in alkal. Lösung (BOUGAULT, ROBIN, *C. r.* **171**, 39; ROBIN, *C. r.* **178**, 1085; *A. ch.* [9] **16**, 125). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 117° (B., R.; R.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther,

Aceton, Benzol und Chloroform. — Gibt mit überschüssiger Sodalösung oder mit $Na_2S_2O_4$-Lösung Benzamidin (B., R., *C. r.* **171**, 39; R., *A. ch.* [9] **16**, 128). Macht aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod frei (B., R.; R.). Gibt beim Behandeln mit verd. Säuren Jodsäure und Jod (R., *A. ch.* [9] **16**, 127). Liefert bei der Einw. von Acetanhydrid in der Kälte eine Verbindung aus Benzdijodamidin und Acetanhydrid (s. u.) (B., R., *C. r.* **172**, 452; R., *A. ch.* [9] **16**, 133). Gibt in essigsaurer Lösung mit Thymol 4-Jod-thymol, mit Vanillin 5-Jod-vanillin, mit Antipyrin 4-Jod-antipyrin; bei der Umsetzung mit Vanillin in sehr schwach essigsaurer Lösung erhält man eine additionelle Verbindung aus Benzamidin und 5-Jod-vanillin (S. 199) (B., R., *C. r.* **172**, 453, 454; R., *A. ch.* [9] **16**, 130).

Benzdijodamidin $C_7H_6N_2I_2 = C_6H_5\cdot C(:NI)\cdot NHI$ oder $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NI_2$. — Verbindung mit Acetanhydrid $C_7H_6N_2I_2 + C_4H_6O_3$. *B.* Beim Behandeln von Benzjodamidin mit Acetanhydrid unter Kühlung (Bougault, Robin, *C. r.* **172**, 452; Robin, *A. ch.* [9] **16**, 133). Gelbe Krystalle. F: 135° (Zers.). Unlöslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Alkohol unter Bildung von Jodoform. Wird durch Wasser in Jod, Benzamidinacetat und Benzamidinjodat zerlegt (B., R.; R.). Bei der Einw. von saurer Kaliumjodid-Lösung scheidet sich Jod ab (R.). Gibt beim Behandeln mit Sodalösung Benzjodamidin; mit überschüssiger Natronlauge entstehen Benzamidin, Essigsäure, Jodid und Jodat. Führt Antipyrin in 4-Jod-antipyrin über (R.). [Delitzsch]

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Hydroxylamin.

a) Derivate des O-Benzoyl-hydroxylamins.

N.N-Diäthyl-O-benzoyl-hydroxylamin $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dibenzoylperoxyd und Diäthylamin in Äther bei Zimmertemperatur (Gambarjan, *B.* 58, 1777). — Öl. — Liefert beim Kochen mit Zink und Eisessig + Methanol Diäthylamin und Benzoesäure. — $C_{11}H_{15}O_2N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Essigester), Säulen (aus Methanol). F: 134°. Leicht löslich in Methanol, schwer in Essigester.

N.N-Diisobutyl-O-benzoyl-hydroxylamin $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Dibenzoylperoxyd und Diisobutylamin in Äther bei Zimmertemperatur (Gambarjan, *B.* 58, 1778). — Öl. — $C_{15}H_{23}O_2N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Essigester). F: 123°.

N.N-Bis-[β-benzoyloxy-äthyl]-O-benzoyl-hydroxylamin $C_{25}H_{23}O_6N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus N.N-Bis-[β-oxy-äthyl]-hydroxylamin (E II 4, 956) und Benzoylchlorid in Natronlauge (Jones, Burns, *Am. Soc.* 47, 2971). — Dicke Flüssigkeit.

Benzoat des 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(3)-oxims, Benzoat des 1.1-Dimethyl-cyclohexanoxims-(3) $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C{<}{CH_2\cdot C(CH_3)_2 \atop CH_2\text{——}CH_2}{>}CH_2$ (H 287). F: 91—92° (Crossley, Renouf, *Soc.* **119**, 273).

Benzoat des cis-1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-oxims $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C{<}{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}CH_2$. *B.* Durch Behandlung von cis-1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-oxim mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. Braun, Haensel, *B.* **59**, 2009). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 79°.

Benzoat des dl-trans-1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-oxims $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C{<}{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2\cdot CH(CH_3)}{>}CH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. Braun, Haensel, *B.* **59**, 2009). — Öl.

Benzoat des dl-Menthon-oxims $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 124). *B.* Aus dl-Menthon-oxim und Benzoylchlorid in Pyridin (Read, Cook, *Soc.* **127**, 2787). — Tafeln oder Prismen (aus Petroläther). F: 72—73°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Benzoat des dl-Isomenthon-oxims $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Read, Cook, *Soc.* **127**, 2786). — Prismen (aus Petroläther). F: 55,5°. Leicht löslich in Petroläther.

Benzoat des dl-Piperiton-α-oxims $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_6(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Piperiton-α-oxim und Benzoylchlorid in Äther, Pyridin oder Natronlauge (Read, Smith, Bentivoglio, *Soc.* **121**, 592). — Öl. — Wird durch Chlorwasserstoff in Benzol unter Bildung von Benzoesäure verseift.

Benzoat des [d-Fenchon]-α-oxims $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{16}$. F: 79° (Delépine, *Bl.* [4] **35**, 1334). $[\alpha]_D$: +29°.

Benzoat des [d-Fenchon]-β-oxims $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{16}$. Prismen (aus Alkohol). F: 123° (DELÉPINE, *Bl.* [4] 35, 1334). $[\alpha]_D$: +120°.

Benzoat des [l-Fenchon]-α-oxims $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{16}$. F: 79° (DELÉPINE, *Bl.* [4] 35, 1334). $[\alpha]_D$: —29°.

Benzoat des [l-Fenchon]-β-oxims $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{16}$. Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 123° (DELÉPINE, *Bl.* [4] 35, 1334). $[\alpha]_D$: —120°.

Benzoat des dl-Fenchon-α-oxims $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{16}$. F: 77° (DELÉPINE, *Bl.* [4] 35, 1334).

Benzoat des dl-Fenchon-β-oxims $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_{10}H_{16}$. F: 111,5° (DELÉPINE, *Bl.* [4] 35, 1334).

α-Benzaldoxim-benzoat, O-Benzoyl-α-benzaldoxim $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (H 289; E I 124). *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf α- oder β-Benzaldoxim in kalter 2n-Natronlauge oder auf β-Benzaldoxim in Pyridin bei 0° (BRADY, MCHUGH, *Soc.* 127, 2421). Neben anderen Produkten bei der Behandlung von α-Benzaldoxim mit Stickoxyden in Äther (CIUSA, PARISI, *G.* 53, 668). — Liefert bei der Hydrolyse mit 2n-Natronlauge α-Benzaldoxim (B., McH.). Wird durch Chlorwasserstoff in Benzonitril und Benzoesäure zerlegt (MINUNNI, *G.* 58, 513).

2-Nitro-α-benzaldoxim-benzoat, O-Benzoyl-2-nitro-α-benzaldoxim $C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 2-Nitro-α-benzaldoxim oder auf 2-Nitro-β-benzaldoxim in kalter 2n-Natronlauge (BRADY, MCHUGH, *Soc.* 127, 2420, 2421; vgl. v. AUWERS, *B.* 57, 1730). — Grünliche Tafeln (aus Alkohol), F: 112° (B., McH.). Blättchen (aus Alkohol), F: 120—121° (v. AU.). — Wird durch 2n-Natronlauge bei Zimmertemperatur zu 2-Nitro-α-benzaldoxim hydrolysiert, beim Erwärmen zersetzt (B., McH.).

3-Nitro-α-benzaldoxim-benzoat, O-Benzoyl-3-nitro-α-benzaldoxim $C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 289). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BRADY, MCHUGH, *Soc.* 127, 2421; CIUSA, PARISI, *G.* 53, 670). — F: 172—173° (C., P.). — Liefert bei der Hydrolyse mit 2n-Natronlauge 3-Nitro-α-benzaldoxim (B., McH.).

4-Nitro-α-benzaldoxim-benzoat, O-Benzoyl-4-nitro-α-benzaldoxim $C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BRADY, MCHUGH, *Soc.* 127, 2420, 2421; NEBER, HARTUNG, RUOPP, *B.* 58, 1239). — Grünliche Tafeln (aus Aceton) oder gelbliche Nadeln (aus Eisessig oder Essigester). F: 193° (N., H., R.), 196° (B., McH.). — Gibt bei kurzem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt und folgendem ½-stdg. Erhitzen auf 140—145° Benzoesäure und 4-Nitro-benzonitril (N., H., R.). Liefert bei der Hydrolyse mit Natronlauge 4-Nitro-α-benzaldoxim (B., McH.).

α-Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim-benzoat, Benzoat des α-2-Nitro-phenylaceton-oxims $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus α-Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim und Benzoylchlorid in kaltem Pyridin (NEBER, HARTUNG, RUOPP, *B.* 58, 1242). — Nadeln (aus Methanol). F: 123°. — Gibt beim Aufbewahren mit alkoh. Ammoniak β-Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim und geringere Mengen α-Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim.

β-Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim-benzoat, Benzoat des β-2-Nitro-phenylaceton-oxims $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus β-Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim und Benzoylchlorid in kaltem Pyridin (NEBER, HARTUNG, RUOPP, *B.* 58, 1242). — Krystalle (aus Methanol). F: 74°. — Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Ammoniak ausschließlich β-Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim.

α-Zimtaldoxim-benzoat, O-Benzoyl-α-zimtaldoxim $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (H 290 als Benzoat des Zimt-syn-aldoxims bezeichnet). *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf β-Zimtaldoxim oder auf das bei der Umsetzung von Zimtaldehyd mit Hydroxylaminhydrochlorid erhaltene Gemisch von α- und β-Zimtaldoxim in 2n-Natronlauge (BRADY, THOMAS, *Soc.* 121, 2104). — F: 122°. — Liefert bei der Einw. von Natronlauge α-Zimtaldoxim.

Methylglyoxal-bis-oximbenzoat, Methylglyoxim-dibenzoat $C_{17}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174° (AVOGADRO, VIANELLO, *G.* 56, 733, 733 Anm. 8; vgl. PONZIO, *G.* 51 II, 216). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in kaltem Aceton, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin, unlöslich in Petroläther und Wasser (P.).

Diacetyl-bis-oximbenzoat, Dimethylglyoxim-dibenzoat $C_{18}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 291). Nadeln (aus Alkohol). F: 225° (PONZIO, *G.* 51 II, 219). Fast unlöslich in heißem Ligroin und in Äther, sehr schwer löslich in Aceton, schwer in heißem Alkohol und Benzol.

Methyläthylglyoxal-bis-oximbenzoat, Methyläthylglyoxim-dibenzoat $C_{19}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C(C_2H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyläthylglyoxim und Benzoylchlorid in

Pyridin (PONZIO, *G.* 51 II, 220). — Blättchen (aus Alkohol). F: 173°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin, schwer in Aceton und Benzol, löslich in Chloroform.

Methylpropylglyoxal-bis-oximbenzoat, Methylpropylglyoxim-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PONZIO, *G.* 51 II, 222). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°.

Methylisopropylglyoxal-bis-oximbenzoat, Methylisopropylglyoxim-dibenzoat $C_{20}H_{20}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (PONZIO, *G.* 51 II, 223). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 112—113°.

Cyclohexandion-(1.2)-bis-oximbenzoat $C_{20}H_{18}O_4N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$. Schmilzt unter Zersetzung gegen 170° (WALLACH, *A.* 437, 175).

1-Methyl-cyclohexandion-(3.4)-bis-oximbenzoat $C_{21}H_{20}O_4N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}$ (E I 125). Schmilzt unter Zersetzung gegen 170° (WALLACH, *A.* 437, 182).

Dibenzoat des [d-Campher]-chinon-β-dioxims $C_{24}H_{24}O_4N_2$ = $C_8H_{14}<\begin{matrix} C:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (H 292). F: 188—188,5° (BURGESS, *Soc.* 125, 2375).

2-Chlor-p-chinon-oximbenzoat-(1) $C_{13}H_8O_3NCl$, Formel I. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf beide Formen des 2-Chlor-p-chinon-oxims-(1) (E II 7, 579) in Sodalösung (HODGSON, KERSHAW, *Soc.* 1929, 1556). — Goldbraune Prismen (aus Petroläther + Chloroform). F: 189,5°.

I. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_3Cl:O$ (Cl) II. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_2(CH_3)(C_3H_7):O$ III. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_2(CH_3)(C_3H_7):O$

Thymochinon-oximbenzoat-(1) $C_{17}H_{17}O_3N$, Formel II. Krystalle (aus Heptan). F: 109,5° bis 110,5° (SHERK, *Am. J. Pharm.* 93, 214; *C.* 1921 III, 595). Leicht löslich in Heptan und Alkohol; die alkoh. Lösung ist dunkelorange (SH.). — Wird durch Behandeln mit Alkalilauge (SH.) oder mit Methylamin in Heptan bei 100° (HIXON, *Am. Soc.* 45, 2337) wieder in Thymochinon-oxim-(1) übergeführt. Reagiert nicht mit Hydroxylamin (SH.). — Nitrat $C_{17}H_{17}O_3N + 3HNO_3$ (?). F: 53° (H.). Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft langsam, beim Behandeln mit Wasser rasch.

Thymochinon-oximbenzoat-(4) $C_{17}H_{17}O_3N$, Formel III. *B.* Aus dem Natriumsalz des Thymochinon-oxims-(4) und Benzoylchlorid (SHERK, *Am. J. Pharm.* 93, 215; *C.* 1921 III, 535). — Gelbe Prismen (aus Heptan). F: 87° (SH.). Die Lösung in Alkohol ist orange bis braun und riecht nach Äthylbenzoat (SH.). — Liefert beim Behandeln mit Kalilauge (SH.) oder mit Methylamin in Heptan bei 100° (HIXON, *Am. Soc.* 45, 2337) Thymochinon-oxim-(4). Gibt in Heptanlösung mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumdicarbonat Thymochinon-oxim-(1)-oximbenzoat-(4) (SH.). — Nitrat $C_{17}H_{17}O_3N + 2HNO_3$. F: 65° (H.). Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft langsam, beim Behandeln mit Wasser rasch.

Thymochinon-oxim-(1)-oximbenzoat-(4) $C_{17}H_{18}O_3N_2$, Formel IV. *B.* Durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumdicarbonat auf Thymochinon-oximbenzoat-(4) in Heptan (SHERK, *Am. J. Pharm.* 93, 218; *C.* 1921 III, 535). — Nadeln (aus Benzol). Sintert bei 110°, schmilzt unter Braunfärbung bei 137°. Sehr leicht löslich in Benzol.

IV. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_2(CH_3)(C_3H_7):N\cdot OH$

Thymochinon-bis-oximbenzoat $C_{24}H_{22}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_2(CH_3)(C_3H_7):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thymochinondioxim nach SCHOTTEN-BAUMANN (HIXON, *Am. Soc.* 45, 2340). — Nadeln (aus Benzol). Verfärbt sich bei 170°; F: 199—200°. Unlöslich in Alkohol und Äther. — Wird durch kalte alkoholische Natronlauge rasch verseift.

Dibenzoat des β-Phenylglyoxims $C_{22}H_{16}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Phenylglyoxim (E II 7, 602) und Benzoylchlorid in Pyridin (PONZIO, AVOGADRO, *G.* 53, 316). — Nadeln (aus Aceton). F: 150°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin, schwer in Äther und Aceton, löslich in Benzol und Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge β-Phenylglyoxim.

Dibenzoat des β-[4-Chlor-phenylglyoxims] $C_{22}H_{15}O_4N_2Cl$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C(C_6H_4Cl):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-[4-Chlor-phenylglyoxim] (E II 7, 604) und Benzoylchlorid

in Natronlauge (AVOGADRO, *G.* 53, 707). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in heißem Alkohol und kaltem Äther, löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge β-[4-Chlor-phenylglyoxim].

2-Methyloximino-1-benzoyloximino-1-phenyl-propan, Benzoat des bei 99° schmelzenden β-Methylphenylglyoxim-O-monomethyläthers (vgl. E II 7, 609) $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113—114° (AVOGADRO, TAVOLA, *G.* 55, 328). Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroin.

Methylphenylglyoxal-bis-oximbenzoat vom Schmelzpunkt 120°, Dibenzoat des α-Methylphenylglyoxims $C_{23}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Methylphenylglyoxim (E II 7, 609) und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (AVOGADRO, *G.* 54, 549). — Blättchen (aus Alkohol). F: 120° (A.; PONZIO, *B.* 61, 1321; *G.* 58, 335). Schwer löslich in Alkohol, Ligroin und Äther, löslich in Aceton, Benzol und Chloroform (A.). — Bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge entsteht α-Methylphenylglyoxim (A.).

Methylphenylglyoxal-bis-oximbenzoat vom Schmelzpunkt 171°, Dibenzoat des β-Methylphenylglyoxims $C_{23}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Methylphenylglyoxim (E II 7, 609) und Benzoylchlorid in Natronlauge (AVOGADRO, *G.* 54, 547). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge entsteht β-Methylphenylglyoxim.

Dibenzoat des β-p-Tolylglyoxims $C_{23}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 170° (AVOGADRO, *G.* 53, 703). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther und Alkohol, löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. — Wird durch wäßrig-alkoholische Natronlauge unter Rückbildung von β-p-Tolylglyoxim zerlegt.

Dibenzoat des β-[Methyl-o-tolyl-glyoxims] $C_{24}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 144° (PONZIO, BERNARDI, *G.* 53, 814). Leicht löslich in heißem Alkohol und Ligroin, löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther.

Dibenzoat des β-[Methyl-p-tolyl-glyoxims] $C_{24}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 148,5—149,5° (PONZIO, BERNARDI, *G.* 53, 815). Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton.

Benzil-mono-oximbenzoat vom Schmelzpunkt 96°, Benzoat des α-Benzilmonoxims, O-Benzoyl-α-benzilmonoxim $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Diese Konstitution kommt der H 9, 274 als Benzoesäure-[N-benzoyl-benzimidsäure]-anhydrid beschriebenen Verbindung zu (MEISENHEIMER, LAMPARTER, *B.* 57, 277). — *B.* Aus α-Benzilmonoxim beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung (M., *B.* 54, 3208, 3212; M., L., *B.* 57, 280), beim Erwärmen mit Benzoesäureanhydrid auf 70—80° (M., L., *B.* 57, 280) und bei der Einw. von Benzolsulfochlorid in Pyridin, neben anderen Produkten (WERNER, PIGUET, *B.* 37 [1904], 4304; vgl. M., L., *B.* 57, 277). — Prismen (aus Eisessig), Krystalle (aus Alkohol). F: 95° (W., P.), 95—96° (M.). — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig bei Zimmertemperatur Desoxybenzoin; bei Siedetemperatur entsteht daneben Imabenzil (Syst. Nr. 3546; vgl. E II 7, 677) (M., L.). Läßt sich durch Kochen mit Eisessig nicht in die β-Verbindung umwandeln (M.). Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge unter Kühlung Benzonitril und Benzoesäure (M.).

Benzil-mono-oximbenzoat vom Schmelzpunkt 138°, Benzoat des β-Benzilmonoxims, O-Benzoyl-β-benzilmonoxim $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 295). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Ozon auf Triphenylisoxazol in Tetrachlorkohlenstoff und Zersetzung des Ozonids mit Wasser (MEISENHEIMER, *B.* 54, 3211). Aus 5 g β-Benzil-monoxim und 3 cm³ Benzoylchlorid in 25 cm³ Pyridin bei 0° (M., *B.* 54, 3212). — Krystalle (aus Methanol). F: 137,5—138,5°. Ziemlich schwer löslich in Äther und kaltem Methanol. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge unter Kühlung β-Benzilmonoxim und Benzoesäure.

Benzil-bis-oximbenzoat vom Schmelzpunkt 220°, Dibenzoat des α-Benzildioxims, O.O-Dibenzoyl-α-benzildioxim $C_{28}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzildioxim und Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur (MEISENHEIMER, LAMPARTER, *B.* 57, 279). — Nadeln (aus Aceton oder Alkohol). F: 220°. Sehr schwer löslich. — Gibt beim Kochen mit 25%iger Natronlauge unter teilweiser Zersetzung α-Benzil-dioxim und Benzoesäure.

Benzil-bis-oximbenzoat vom Schmelzpunkt 157—158°, Dibenzoat des β-Benzildioxims, O.O-Dibenzoyl-β-benzildioxim $C_{28}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$.

B. Analog der vorangehenden Verbindung (MEISENHEIMER, LAMPARTER, *B.* 57, 279). — Krystalle (aus Aceton, Alkohol oder Äther). F: 157—158°. Ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als das Dibenzoat des α-Benzildioxims.

Benzil-bis-oximbenzoat vom Schmelzpunkt 135°, Dibenzoat des γ-Benzildioxims, O.O-Dibenzoyl-γ-benzildioxim $C_{28}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MEISENHEIMER, LAMPARTER, *B.* 57, 279). — Schuppen (aus Alkohol). F: 135°. — Gibt beim Behandeln mit 15%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur 3.4-Diphenyl-furazan.

Benzoat des α-[2-Methyl-benzil-7-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Prismen (aus Methanol). F: 110° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 220). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Methanol, Äther und Petroläther. — Liefert beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge o-Tolunitril und Benzoesäure.

Benzoat des α-[2-Methyl-benzil-7′-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 87—88° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 203, 224). Sehr schwer löslich in Petroläther, leicht in warmem Äther, Alkohol und Ligroin, sehr leicht in den übrigen Lösungsmitteln. — Liefert beim Verseifen Benzoesäure, o-Toluylsäure und Benzonitril.

Benzoat des β-[2-Methyl-benzil-7′-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylierung von β-[2-Methyl-benzil-7′-oxim] (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 225). Bei der Ozonspaltung von 3.5-Diphenyl-4-o-tolyl-isoxazol in Tetrachlorkohlenstoff, neben anderen Produkten (MEI., Mitarb., *A.* 468, 231). — Krystalle (aus Methanol). F: 129°. — Liefert beim Verseifen β-[2-Methyl-benzil-7′-oxim] und Benzoesäure (MEI., Mitarb., *A.* 468, 203, 225).

Dibenzoat des α-[2-Methyl-benzildioxims] $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 162—163° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 222). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Methanol und Äther, schwer in Petroläther und Ligroin. — Wird beim Erwärmen mit 15%iger Natronlauge in α-[2-Methyl-benzildioxim] und Benzoesäure gespalten.

Dibenzoat des γ-[2-Methyl-benzildioxims] $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 127—128° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 227). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Alkohol, Ligroin und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit überschüssiger 15%iger Natronlauge 3-Phenyl-4-o-tolyl-furazan und Benzoesäure (MEI., Mitarb., *A.* 468, 211, 228).

Dibenzoat des δ-[2-Methyl-benzildioxims] $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Benzoylieren von δ-[2-Methyl-benzildioxim], neben etwas Dibenzoat des α-[2-Methyl-benzildioxims] (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 233). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112—113°. — Liefert beim Verseifen 3-Phenyl-4-o-tolyl-furazan und Benzoesäure.

Benzoat des β-[3-Methyl-benzil-7-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 236). Ziemlich schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Verseifen das Oxim zurück.

Benzoat des α-[3-Methyl-benzil-7′-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 246). — Liefert beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Benzonitril, Benzoesäure, m-Toluylsäure und Spuren Oxim (MEI., Mitarb., *A.* 468, 213, 246).

Benzoat des β-[3-Methyl-benzil-7′-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 120° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 215, 246). — Liefert beim Verseifen β-[3-Methyl-benzil-7′-oxim] zurück.

Dibenzoat des α-[3-Methyl-benzildioxims] $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 185° (Zers.) (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 238). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther. — Liefert beim Verseifen mit kalter 10%iger alkoholischer Natronlauge α-[3-Methyl-benzildioxim] zurück.

Dibenzoat des β-[3-Methyl-benzildioxims] $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Methanol). F: 141,5° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 239). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther. — Liefert beim Verseifen mit verdünnter alkoholischer Natronlauge β-[3-Methyl-benzildioxim] zurück.

Dibenzoat des γ-[3-Methyl-benzildioxims] $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle. Schmilzt unscharf bei 108—116° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 248). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad 3-Phenyl-4-m-tolyl-furazan und Benzoesäure.

Dibenzoat des δ-[3-Methyl-benzildioxims] $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Plättchen (aus Methanol). F: 152° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **468**, 241). Leicht löslich in Benzol und Pyridin, schwer in Alkohol und Äther. — Liefert beim Verseifen mit siedender 10%iger Natronlauge 3-Phenyl-4-m-tolyl-furazan, mit kalter alkoholischer Natronlauge außerdem noch δ-[3-Methyl-benzildioxim].

Benzoat des α-[4-Methyl-benzil-7-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 118° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **468**, 216, 250). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert beim Verseifen mit kalter alkoholisch-wäßriger Natronlauge β-[4-Methyl-benzil-7-oxim], p-Tolunitril und Benzoesäure.

Benzoat des β-[4-Methyl-benzil-7-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Würfel (aus Alkohol). F: 156° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **468**, 250). — Liefert beim Verseifen β-[4-Methyl-benzil-7-oxim] zurück.

Benzoat des β-[4-Methyl-benzil-7′-oxims] $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 94° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **468**, 256). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Äther. — Liefert beim Verseifen mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge β-[4-Methyl-benzil-7′-oxim] und Benzoesäure zurück.

Dibenzoat des α-[4-Methyl-benzildioxims], Dibenzoat des β-Phenyl-p-tolyl-glyoxims $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 184° (unter geringer Zersetzung) (PONZIO, BERNARDI, *G.* **53**, 817; MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **468**, 251). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin (P., B.). — Liefert beim Verseifen mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge α-[4-Methyl-benzildioxim] zurück (MEI., Mitarb.).

Dibenzoat des β-[4-Methyl-benzildioxims] $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Methanol). F: 140° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **468**, 252). — Liefert beim Verseifen mit Natronlauge β-[4-Methyl-benzildioxim] zurück.

Dibenzoat des γ-[4-Methyl-benzildioxims] $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 137° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **468**, 257). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Petroläther. — Liefert beim Aufbewahren mit 15%iger Natronlauge 3-Phenyl-4-p-tolyl-furazan.

Dibenzoat des δ-[4-Methyl-benzildioxims] $C_{29}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Methanol). F: 119° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **468**, 253). — Liefert beim Aufbewahren mit Natronlauge 3-Phenyl-4-p-tolyl-furazan.

Dimethyltriketon-tris-oximbenzoat $C_{26}H_{21}O_6N_3 = CH_3 \cdot [C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyltriketon-trioxim und Benzoylchlorid in Natronlauge (PONZIO, RUGGERI, *G.* **52** I, 301). — Prismen (aus Methanol). F: 191—192°. Löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

Dibenzoat des β-Methylbenzoylglyoxims $C_{24}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(CH_3) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Methylbenzoylglyoxim (E II 7, 829) und Benzoylchlorid in Natronlauge oder Pyridin (PONZIO, *G.* **52** II, 157). — Prismen (aus Chloroform). F: 220—221° (unter geringer Zersetzung). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton und Äther, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

3-Oxo-1.2-bis-benzoyloximino-hydrinden, 2.3-Bis-benzoyloximino-hydrindon-(1)
$C_{23}H_{14}O_5N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C{-}CO \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C{-}C_6H_4 \end{array}$. *B.* Aus 3-Oxo-1.2-dioximino-hydrinden und Benzoylchlorid in Natronlauge (PONZIO, PICHETTO, *G.* **58**, 24). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

Diphenyltetraketon-tetrakis-oximbenzoat $C_{44}H_{30}O_8N_4 = C_6H_5 \cdot [C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)]_4 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyltetraketon-tetraoxim und Benzoylchlorid in Natronlauge (PONZIO, RUGGERI, *G.* **53**, 712). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 257° (Zers.) (P., R.), 263—264° (BORRINO, *G.* **56**, 728). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Äther und Ligroin, löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Benzol (P., R.). — Wird durch wäßrig-alkoholische Natronlauge unter Rückbildung von Diphenyltetraketon-tetraoxim verseift (P., R.).

4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(3)-oximbenzoat $C_{23}H_{25}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \begin{array}{l} \diagup C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \\ \diagdown CH_2 {-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-} C(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* s. im folgenden Artikel. Entsteht ferner beim Erhitzen von 4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(3) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol auf dem Dampfbad und Behandeln des erhaltenen

öligen Oxims mit Benzoylchlorid in Pyridin (SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 1669). — Öl. Kp_{15}: 200° bis 215°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Reduktion mit Natriumamalgam in Eisessig und mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 3-Amino-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan.

3 - Benzoyloxy - 1.1.2.2 - tetramethyl - cyclopentanon - (4) - oximbenzoat $C_{23}H_{25}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C<\begin{matrix}CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\\ CH_2 \text{———————} C(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 3-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(4)-oxim mit Benzoylchlorid in Pyridin (SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 1668). Beim Erwärmen von 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentanol-(4)-on-(3) bzw. 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentanol-(3)-on-(4) (E II 8, 7) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol auf dem Dampfbad und Behandeln des entstandenen Oximgemisches mit Benzoylchlorid in Pyridin, neben 4-Benzoyloxy-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentanon-(3)-oximbenzoat (SH., *Soc.* **1928**, 1669). — Prismen (aus Ligroin). F: 135°.

2 - Benzoyloxy - 3 - methyl - Δ^1- tetrahydrobenzaldoxim - benzoat $C_{22}H_{21}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C<\begin{matrix}C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\\ CH_2 \text{——————} CH_2\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus dem Monoxim des 3-Methyl-1-formyl-cyclohexanons-(2) (E II 7, 534) und Benzoylchlorid in Pyridin (v. AUWERS, BAHR, FRESE, *A.* **441**, 67). — Zähflüssiges Öl.

2-Methoxy-α-benzaldoxim-benzoat, O-Benzoyl-2-methoxy-α-benzaldoxim $C_{15}H_{13}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-α-benzaldoxim und Benzoylchlorid in kalter 2n-Natronlauge (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **127**, 2421). — Tafeln (aus Alkohol). F: 96°. — Liefert bei der Hydrolyse mit 2n-Natronlauge 2-Methoxy-α-benzaldoxim zurück.

4-Methoxy-α-benzaldoxim-benzoat, α-Anisaldoxim-benzoat, O-Benzoyl-α-anisaldoxim $C_{15}H_{13}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 296 als Benzoat des Anis-anti-aldoxims bezeichnet). *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf α-Anisaldoxim (E II 8, 68) oder auf β-Anisaldoxim (E II 8, 69) in kalter 2n-Natronlauge (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **127**, 2421). — Liefert bei der Hydrolyse mit 2n-Natronlauge α-Anisaldoxim.

Benzoat des 6-Benzoyloxy-2.4-dimethyl-acetophenon-α-oxims $C_{24}H_{21}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon-α-oxim und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. AUWERS, JORDAN, *B.* **58**, 33). — Blättchen (aus Alkohol). F: 143,5—144°.

Benzoat des 6-Benzoyloxy-2.4-dimethyl-acetophenon-β-oxims $C_{24}H_{21}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon-β-oxim und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. AUWERS, JORDAN, *B.* **58**, 33). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 109—110°.

2-Methoxy-α-zimtaldoxim-benzoat, O-Benzoyl-2-methoxy-α-zimtaldoxim $C_{17}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf α- oder β-2-Methoxy-zimtaldoxim (BRADY, GRAYSON, *Soc.* **125**, 1419). — Würfel (aus Benzol + Petroläther). F: 128°. — Wird durch heiße 2n-Natronlauge zu α-2-Methoxy-zimtaldoxim verseift.

Benzoat des 7-Benzoyloxy-4-methyl-hydrindon-(1)-oxims $C_{24}H_{19}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)<\begin{matrix}CH_2\\ C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus 7-Oxy-4-methyl-hydrindon-(1)-oxim und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. AUWERS, HILLIGER, WULF, *A.* **429**, 235). — Nadeln (aus Benzol). F: 186,5—187,5°. Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

Benzoat des 5-Methoxy-2.4-dimethyl-benzophenon-α-oxims $C_{23}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136° (MEISENHEIMER, HANSSEN, WÄCHTEROWITZ, *J. pr.* [2] **119**, 328). Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, Benzol und Ligroin. — Liefert beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge die Ausgangsverbindung zurück.

3-Oxy-1-benzoyloximino-1.2.3-triphenyl-propan $C_{28}H_{23}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. E II 8, 248, Z. 12 v. u.

Dibenzoat des α-Methyl-[4-methoxy-phenyl]-glyoxims $C_{24}H_{20}O_5N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 157—158° (PONZIO, *B.* **61**, 1325; *G.* **58**, 339). Löslich in Chloroform, ziemlich leicht löslich in Benzol und Aceton, sehr schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in heißem Ligroin.

Dibenzoat des β-Methyl-[4-methoxy-phenyl]-glyoxims $C_{24}H_{20}O_5N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 148,5° (PONZIO, BERNARDI, *G.* **53**, 816). Löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer löslich in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

8-Benzoyloxy-naphthochinon-(1.2)-oximbenzoat-(2) $C_{24}H_{15}O_5N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot C:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}_{CH:CH}$. *B.* Beim Schütteln von 8-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) mit Benzoylchlorid in verd. Natronlauge, neben geringen Mengen 2-Nitroso-1.8-dibenzoyloxy-naphthalin (HELLER, KRETZSCHMANN, *B.* 54, 1105). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 177° (unter Schwärzung). Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol mit gelber Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

O-Benzoyl-[α-4'-methoxy-benzil-7-oxim], 4-Methoxy-benzil-α₁-monoxim-benzoat $C_{22}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-4'-Methoxy-benzil-7-oxim beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung oder mit Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbad (MEISENHEIMER, LANGE, *B.* 57, 286). Beim Aufbewahren einer Lösung von O-Benzoyl-[α-4'-methoxy-benzil-7-oxim-7'-dimethylacetal] (s. u.) in Eisessig (M., L., *B.* 57, 288). — Nadeln (aus Methanol). F: 137,5—138,5°. Ziemlich leicht löslich in heißem Methanol; ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als das isomere O-Benzoyl-[β-4'-methoxy-benzil-7-oxim]. — Zerfällt beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Benzonitril, Benzoesäure und Anissäure.

O-Benzoyl-[β-4'-methoxy-benzil-7-oxim], 4-Methoxy-benzil-β₁-monoxim-benzoat $C_{22}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf β-4'-Methoxy-benzil-7-oxim in Pyridin unter Kühlung (MEISENHEIMER, LANGE, *B.* 57, 284). Aus 3.5-Diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff (M., L., *B.* 57, 289). — Tafeln (aus Methanol). F: 95,5—96,5°. Löslich in 3 Tln. siedendem Methanol. — Gibt beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge β-4'-Methoxy-benzil-7-oxim.

O-Benzoyl-[α-4'-methoxy-benzil-7-oxim-7'-dimethylacetal] $C_{24}H_{23}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-4'-Methoxy-benzil-7-oxim-7'-dimethylacetal beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin (MEISENHEIMER, LANGE, *B.* 57, 288). — Nadeln oder Prismen (aus Methanol, Aceton oder Benzol). F: 127—128° bei langsamem Erhitzen, 134° bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit Alkohol, Benzol oder verd. Natronlauge α-4'-Methoxy-benzil-7-oxim-7'-dimethylacetal zurück. Beim Aufbewahren einer Lösung in Eisessig bildet sich O-Benzoyl-[α-4'-methoxy-benzil-7-oxim].

[α-4-Methoxy-benzildioxim]-O.O-dibenzoat, O.O-Dibenzoyl-[α-4-methoxy-benzildioxim], β-Phenyl-4-anisyl-glyoxim-dibenzoat $C_{29}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 162° (PONZIO, BERNARDI, *G.* 53, 817). — Löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

Benzoat der Äthylnitrolsäure $C_9H_8O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_3$ (H 298). F: 131° (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* 57, 638 Anm. 11).

N-Isobutyryl-O-benzoyl-hydroxylamin, Isobutyrhydroxamsäure-benzoat $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyrhydroxamsäure beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge oder beim Erwärmen mit Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbad (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 421). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148°. Löslich in Alkohol, Essigester und heißem Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Bei der thermischen Zersetzung der Salze entstehen Isopropylisocyanat und die entsprechenden Benzoate. Das Kaliumsalz gibt beim Erwärmen mit Wasser auf 50° N.N'-Diisopropyl-harnstoff. — Natriumsalz. Niederschlag (aus Alkohol + Äther). Verpufft bei 75°. — Kaliumsalz. Niederschlag (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich nicht bei langsamem Erhitzen auf 200°, verpufft beim Eintauchen in ein auf 150° erhitztes Bad; ein Präparat zersetzte sich explosionsartig, ein anderes verpuffte im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. — Silbersalz $AgC_{11}H_{12}O_3N$. Wird bei langsamem Erhitzen bei 180° braun; verpufft beim Erhitzen über freier Flamme.

Cyclopropancarbhydroxamsäure-benzoat $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot C_3H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Cyclopropancarbhydroxamsäure und Benzoylchlorid in Wasser (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* 44, 415). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 150°. Löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Die Salze geben bei der thermischen Zersetzung Cyclopropylisocyanat und die entsprechenden Benzoate, beim Erwärmen mit Wasser auf 90° N.N'-Dicyclopropyl-harnstoff. — Natriumsalz. Niederschlag (aus Alkohol + Äther). Verpufft bei 143°. — Kaliumsalz $KC_{11}H_{10}O_3N$. Verpufft bei 103°. — Silbersalz $AgC_{11}H_{10}O_3N$. Zersetzt sich oberhalb 200°.

Oxaldihydroxamsäure-dibenzoat $C_{16}H_{12}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Oxaldihydroxamsäure in

20%iger Kalilauge oder in Eisessig + Natriumacetat-Lösung (PONZIO, SISMONDI, *G.* 56, 712). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 165—167° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heißem Benzol, Chloroform und Ligroin und in kaltem Alkohol und Äther, löslich in Aceton. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Benzoesäure, Kohlendioxyd und Hydroxylamin, beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Benzoesäure, Kohlendioxyd und Hydrazin.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-propylester, Carbhydroxamsäurepropylester-monobenzoat $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (E I 127). — Silbersalz $AgC_{11}H_{12}O_4N$ (nicht identisch mit dem E I 127 beschriebenen Salz gleicher Zusammensetzung; vgl. OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 422). Gelbe Krystalle (aus Chloroform und Ligroin). Geht beim Erhitzen auf 132—133°, beim Erwärmen auf 100° im Vakuum oder beim Aufbewahren in absol. Alkohol in eine farblose Modifikation über (OE., C., *Am. Soc.* 47, 424, 426). F: 174—175°. Löslich in Chloroform und Benzol mit gelber Farbe. Beide Formen geben mit Äthyljodid N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäure-propylester.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-butylester, Carbhydroxamsäurebutylester-monobenzoat $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog N-Benzoyloxy-carbamidsäuremethylester (E I 126) (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 426). — Öl. — Silbersalz $AgC_{12}H_{14}O_4N$. Gelbe Krystalle (aus Chloroform und Äther). F: 154°. Löslich in Chloroform und Benzol mit gelber Farbe.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-isoamylester, Carbhydroxamsäureisoamylester-monobenzoat $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ bzw. desmotrope Form (E I 127). — Silbersalz $AgC_{13}H_{16}O_4N$. Orangegelb; wird bei ca. 88° citronengelb (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 425). Löst sich in Chloroform und Benzol mit gelber Farbe.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-phenylester, Carbhydroxamsäurephenylester-monobenzoat $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von Carbhydroxamsäure-phenylester mit Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat in Äther (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 105,5°. — Silbersalz $AgC_{14}H_{10}O_4N$. Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 150—155° (Zers.). Das frisch gefällte Salz ist farblos und wird an der Luft rasch gelblich, nach Entfernen der Mutterlauge und Waschen mit Wasser wieder farblos. Löslich in siedendem Chloroform.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-[4-chlor-phenylester] $C_{14}H_{10}O_4NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 100°. — Silbersalz. Farblos.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-[3-nitro-phenylester] $C_{14}H_{10}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 99°.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-o-tolylester, Carbhydroxamsäure-o-tolylester-monobenzoat $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 76,5°. — Das Silbersalz liefert mit Benzoylchlorid N-Benzoyloxy-N-benzoyl-carbamidsäure-o-tolylester (S. 213). — Silbersalz. Ist frisch gefällt gelb, nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen farblos; wird aus der Lösung in Chloroform durch Ligroin als farblose, durch Alkohol als gelbe Modifikation gefällt. Beide Formen geben mit Äthyljodid in Äther oder Chloroform N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäure-o-tolylester.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-m-tolylester, Carbhydroxamsäure-m-tolylester-monobenzoat $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 102,5°. — Silbersalz. Farblos.

N-Benzoyloxy-carbamidsäure-p-tolylester, Carbhydroxamsäure-p-tolylester-monobenzoat $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 92°. — Silbersalz. Farblos.

N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäure-butylester $C_{14}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des N-Benzoyloxy-carbamidsäure-butylesters und Äthyljodid in Äther, Ligroin oder Chloroform unter Lichtausschluß (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 426). — Flüssigkeit. — Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure N-Äthyl-hydroxylamin.

N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäure-phenylester $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — F: 45°.

N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäure-o-tolylester $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — Öl. — Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure N-Äthyl-hydroxylamin.

N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäure-m-tolylester $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — Öl.

N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäure-p-tolylester $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* 47, 2607). — Öl.

Kohlensäure-äthylester-propylester-oximbenzoat $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt Oxalsäure-iminoäthyläther-nitril (E II 2, 511) mit festem Natriumpropylat in Äther um und behandelt das entstandene Kohlensäure-äthylester-propylester-imid mit Hydroxylaminhydrochlorid und mit Benzoylchlorid und Natriumdicarbonat (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 427). — Krystalle (aus Chloroform und Ligroin). F: 151—152°.

Kohlensäure-äthylester-butylester-oximbenzoat $C_{14}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 428). — Krystalle (aus Chloroform und Ligroin). F: 148—149°. — Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure Hydroxylamin.

Kohlensäure-äthylester-isoamylester-oximbenzoat $C_{15}H_{21}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Kohlensäure-äthylester-isoamylester-oxim (E I 3, 46) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumdicarbonat (OESPER, COOK, *Am. Soc.* 47, 428). — Krystalle. F: 156—157°. — Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure Hydroxylamin.

Oxyacethydroxamsäure-benzoat, Glykolhydroxamsäure-benzoat $C_9H_9O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Oxyacethydroxamsäure (E II 3, 174) und Benzoylchlorid in Natronlauge (JONES, POWERS, *Am. Soc.* 46, 2524). — Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 160,4°. Löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Wasser und Äther. — Das Kaliumsalz gibt beim Kochen mit Isoamylalkohol Allophansäure-isoamylester, Formaldehyd und Benzoesäure und reagiert analog mit Alkohol im Rohr bei 120°, aber nicht bei Siedetemperatur. — Kaliumsalz $KC_9H_8O_4N$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Verpufft bei 125°. Wird durch siedendes Wasser hydrolysiert. — Silbersalz $AgC_9H_8O_4N$.

Methoxyacethydroxamsäure-benzoat $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methoxyacethydroxamsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (JONES, POWERS, *Am. Soc.* 46, 2525). — Krystalle (aus Essigester). F: 84,5°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Äther, unlöslich in Wasser. — Kaliumsalz $KC_{10}H_{10}O_4N$. Zersetzt sich bei 100° allmählich, bei 120° explosionsartig unter Bildung von Methoxymethylisocyanat und Benzoesäure. — Silbersalz $AgC_{10}H_{10}O_4N$. Schwärzt sich beim Erhitzen; verpufft etwas oberhalb 100°.

Äthoxyacethydroxamsäure-benzoat $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyacethydroxamsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (JONES, POWERS, *Am. Soc.* 46, 2528). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 156°. Löslich in Aceton, Benzol und Essigester, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Das Kaliumsalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Kohlendioxyd, Ammoniak, Alkohol, Formaldehyd und Benzoesäure. — Kaliumsalz $KC_{11}H_{12}O_4N$. Verpufft bei 115°.

β-Methoxy-propionhydroxamsäure-benzoat, β-Methoxy-propionsäure-benzoylhydroxylamid $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Methoxy-propionhydroxamsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (JONES, POWERS, *Am. Soc.* 46, 2530). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 148°. Löslich in Aceton, Alkohol, Essigester und Benzol. — Das Kaliumsalz liefert bei kurzem Kochen mit Wasser [β-Methoxy-äthyl]-isocyanat und Benzoesäure. — Kaliumsalz $KC_{11}H_{12}O_4N$. Verpufft bei raschem Erhitzen auf 110°.

Dibenzoat des alkalistabilen Chlorglyoxims, Dibenzoyl-chloramphiglyoxim

$$C_{16}H_{11}O_4N_2Cl = \begin{matrix} HC & \text{———} & CCl \\ \ddot{} & & \ddot{} \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N & & C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N \end{matrix}$$

B. Durch allmählichen Zusatz von Pyridin zu einem Gemisch aus Chloramphiglyoxim (E II 3, 393) und Benzoylchlorid unter Kühlung (WIELAND, KITASATO, *B.* 62, 1252). — Prismen (aus Eisessig). F: 165°. Gibt mit der folgenden Verbindung Schmelzpunktsdepression.

Dibenzoat des säurestabilen Chlorglyoxims, Dibenzoyl-chlorantiglyoxim

$$C_{16}H_{11}O_4N_2Cl = \begin{matrix} & HC\text{—}CCl & \\ & \ddot{}\quad\ \ddot{} & \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N & & N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

B. Durch allmählichen Zusatz von Pyridin zu einem Gemisch aus Chlorantiglyoxim (E II 3, 393) und Benzoylchlorid unter Kühlung (WIELAND, KITASATO, *B.* 62, 1252). Durch langsame Einw. von Benzoylchlorid auf Methazonsäure (E II 1, 684) in Pyridin bei —15° (W., K.). — Prismen (aus Eisessig). F: 165°. Gibt mit der vorangehenden Verbindung Schmelzpunktsdepression. Sehr schwer löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig. — Spaltet bei der Einw. von alkoh. Kalilauge schon in der Kälte das Chlor und die Benzoylgruppen ab.

α-Benzoyloximino-propionhydroxamsäure bzw. **1-Oxy-1-oximino-2-benzoyloximino-propan, α'-Oxy-α-methyl-glyoxim-α-benzoat** $C_{10}H_{10}O_4N_2$ = HO·NH·CO·C(CH_3):N·O·CO·C_6H_5 bzw. HO·N:C(OH)·C(CH_3):N·O·CO·C_6H_5. *B.* Aus dem Dibenzoat der Verbindung $C_8H_{11}O_6N_3$ (E II 3, 406) beim Lösen in Anilin (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* 57, 643, 644). — Blättchen (aus Benzol). F: 122—123° (Zers.). Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in heißem Äther und Ligroin. — Wird durch 10%ige Natronlauge verseift. Gibt bei schwachem Erwärmen mit Acetanhydrid α-Benzoyloximino-propionhydroxamsäure-acetat (s. u.); reagiert analog mit Benzoylchlorid bei 100°. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine kirschrote, gegen Salzsäure beständige Färbung. Gibt mit Kupferacetat in wäßr. Alkohol einen dunkelgrünen amorphen Niederschlag.

α-Benzoyloximino-propionhydroxamsäure-acetat bzw. **1-Oxy-1-acetoximino-2-benzoyloximino-propan, α'-Oxy-α-methyl-glyoxim-α'-acetat-α-benzoat** $C_{12}H_{12}O_5N_2$ = CH_3·CO·O·NH·CO·C(CH_3):N·O·CO·C_6H_5 bzw. CH_3·CO·O·N:C(OH)·C(CH_3):N·O·CO·C_6H_5. *B.* Beim Erwärmen von α'-Oxy-α-methyl-glyoxim-α-benzoat (s. o.) mit Acetanhydrid (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* 57, 644). — Nadeln (aus Ligroin). F: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwer löslich in kaltem Äther, sehr schwer in kaltem Ligroin. — Wird durch wäßr. Ammoniak verseift.

1-Chlor-1-oximino-2-benzoyloximino-propan, α'-Chlor-α-methyl-glyoxim-α-benzoat $C_{10}H_9O_3N_2Cl$ = HO·N:CCl·C(CH_3):N·O·CO·C_6H_5. *B.* Beim Erwärmen von α'-Chlor-α-methyl-glyoxim (E II 3, 407) mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (AVOGADRO, VIANELLO, *G.* 56, 730). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Löslich in heißem Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. — Beim Behandeln der äther. Lösung mit Natronlauge oder Sodalösung erhält man Diacetylfuroxan-bis-oximbenzoat. Gibt bei der Einw. von 6n-Ammoniak 1-Amino-1-oximino-2-benzoyloximino-propan. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin in Alkohol Anilinomethylglyoxim und Benzanilid.

1-Amino-1-oximino-2-benzoyloximino-propan, α'-Amino-α-methyl-glyoxim-α-benzoat $C_{10}H_{11}O_3N_3$ = HO·N:C(NH_2)·C(CH_3):N·O·CO·C_6H_5. *B.* Beim Behandeln von 1-Chlor-1-oximino-2-benzoyloximino-propan mit 6n-Ammoniak (AVOGADRO, VIANELLO, *G.* 56, 730). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, sehr schwer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. Löslich in verd. Säuren in der Kälte. Gibt mit äther. Salzsäure ein in Äther unlösliches Hydrochlorid. — Beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 100° erhält man 1-Amino-1.2-bis-benzoyloximino-propan (S. 212).

α-Oximino-propionhydroxamsäure-benzoat bzw. **1-Oxy-2-oximino-1-benzoyloximino-propan, α'-Oxy-α-methyl-glyoxim-α'-benzoat** $C_{10}H_{10}O_4N_2$ = C_6H_5·CO·O·NH·CO·C(CH_3):N·OH bzw. C_6H_5·CO·O·N:C(OH)·C(CH_3):N·OH. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf α'-Oxy-α-methyl-glyoxim (E II 3, 405) bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (PONZIO, *G.* 56, 703; Po., DE PAOLINI, *G.* 57, 645). — Blättchen (aus Chloroform). F: 146—147° (Zers.) (Po.). Löslich in Alkohol, Aceton und Äther, sehr schwer löslich in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in heißem Ligroin (Po.). — Gibt bei schwachem Erwärmen mit Acetanhydrid 1-Acetoxy-2-acetoximino-1-benzoyloximino-propan (s. S. 212) (Po., DE PA.). Liefert beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad α'-Oxy-α-methyl-glyoxim-α.α'-dibenzoat (s. u.) (Po.). — Gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung, die bei Zusatz von Salzsäure verschwindet (Po.; Po., DE PA.). — Cu($C_{10}H_9O_4N_2$)$_2$. Hellgrüne Prismen. Beständig gegen verd. Mineralsäuren in der Kälte (Po., DE PA.).

α-Benzoyloximino-propionhydroxamsäure-benzoat bzw. **1-Oxy-1.2-bis-benzoyloximino-propan, α'-Oxy-α-methyl-glyoxim-α.α'-dibenzoat** $C_{17}H_{14}O_5N_2$ = C_6H_5·CO·O·NH·CO·C(CH_3):N·O·CO·C_6H_5 bzw. C_6H_5·CO·O·N:C(OH)·C(CH_3):N·O·CO·C_6H_5. *B.* Beim Erwärmen von α'-Oxy-α-methyl-glyoxim (E II 3, 405) oder α'-Oxy-α-methyl-glyoxim-α'-benzoat (s. o.) mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (PONZIO, *G.* 56, 703; Po., DE PAOLINI, *G.* 57, 644). — Prismen (aus Benzol). F: 177—178° (Zers.) (Po.; Po., DE PA.). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther, löslich in Aceton und Chloroform (Po.). — Wird beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder Ammoniak wieder zu α'-Oxy-α-methyl-glyoxim verseift (Po.). Geht beim Erwärmen mit Alkohol oder Benzol in eine isomere Verbindung (s. u.) über (Po.).

Isomeres Dibenzoat des α'-Oxy-α-methyl-glyoxims $C_{17}H_{14}O_5N_2$ = $C_3H_4O_3N_2$(CO·C_6H_5)$_2$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152° (Zers.) (PONZIO, *G.* 56, 704). Löslich in Aceton und Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther, fast unlöslich in heißem Ligroin. — Geht beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 100° wieder in α'-Oxy-α-methyl-glyoxim-α.α'-dibenzoat über. Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Benzhydroxamsäure.

1-Acetoxy-2-acetoximino-1-benzoyloximino-propan, Diacetat des α'-Oxy-α-methyl-glyoxim-α'-benzoats $C_{14}H_{14}O_6N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Oxy-2-oximino-1-benzoyloximino-propan bei schwachem Erwärmen mit Acetanhydrid (Ponzio, de Paolini, *G.* **57**, 645). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 86—87°. Leicht löslich in heißem Benzol, löslich in Chloroform, Aceton, Äther und Alkohol, unlöslich in Ligroin.

1-Chlor-2-oxo-1-benzoyloximino-propan, α-Chlor-α-benzoyloximino-aceton, Benzoat des Brenztraubenhydroximsäurechlorids $C_{10}H_8O_3NCl$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:CCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Chlor-α-oximino-aceton (E II 3, 406) mit Benzoylchlorid auf 100° (Rheinboldt, Schmitz-Dumont, *A.* **444**, 119). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113—114° (Rh., Sch.-D.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, Ligroin und Alkohol (Rh., Sch.-D.). — Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid in wäßr. Alkohol bei 40—50° 1-Chlor-2-oximino-1-benzoyloximino-propan (s. u.) (Avogadro, Vianello, *G.* **56**, 731).

1-Chlor-2-oximino-1-benzoyloximino-propan, α'-Chlor-α-methyl-glyoxim-α'-benzoat $C_{10}H_9O_3N_2Cl$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:CCl \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus α-Chlor-α-benzoyloximino-aceton und Hydroxylaminhydrochlorid in wäßr. Alkohol bei 40—50° (Avogadro, Vianello, *G.* **56**, 731). — Nadeln. F: 179°. Löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht löslich in Aceton und Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Ist gegen Sodalösung beständig. Gibt in äther. Lösung beim Schütteln mit 50%iger Natronlauge 1-Chlor-1.2-bis-benzoyloximino-propan und α'-Oxy-α-methyl-glyoxim, beim Schütteln mit 6n-Ammoniak 1-Chlor-1.2-bis-benzoyloximino-propan und α'-Amino-α-methyl-glyoxim. Liefert mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat 1-Chlor-2-acetoximino-1-benzoyloximino-propan; reagiert analog mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad.

1-Chlor-2-acetoximino-1-benzoyloximino-propan, α'-Chlor-α-methyl-glyoxim-α-acetat-α'-benzoat $C_{12}H_{11}O_4N_2Cl$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:CCl \cdot C(CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 1-Chlor-2-oximino-1-benzoyloximino-propan mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Avogadro, Vianello, *G.* **56**, 732). — Prismen (aus Alkohol). F: 149°. Löslich in Aceton und Chloroform sowie in heißem Alkohol, Benzol und Toluol, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

1-Chlor-1.2-bis-benzoyloximino-propan, α'-Chlor-α-methyl-glyoxim-α.α'-dibenzoat $C_{17}H_{13}O_4N_2Cl$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:CCl \cdot C(CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Chlor-2-oximino-1-benzoyloximino-propan mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (Avogadro, Vianello, *G.* **56**, 732). Neben anderen Verbindungen beim Schütteln einer äther. Lösung von 1-Chlor-2-oximino-1-benzoyloximino-propan mit 5%iger Natronlauge oder 6n-Ammoniak (A., V.). — Blättchen (aus Toluol). F: 221—222°. Löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol und Toluol, unlöslich in Ligroin.

1-Amino-2-methyloximino-1-benzoyloximino-propan (?), α'-Amino-α-methyl-glyoxim-α-methyläther-α'-benzoat (?) $C_{11}H_{13}O_3N_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(NH_2) \cdot C(CH_3):N \cdot O \cdot CH_3$ (?). *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf α'-Amino-α-methyl-glyoxim-α-methyläther (?) (E II 3, 407) (Avogadro, Tavola, *G.* **55**, 327). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 134—135°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

1-Amino-1.2-bis-benzoyloximino-propan, α'-Amino-α-methyl-glyoxim-α.α'-dibenzoat $C_{17}H_{15}O_4N_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(NH_2) \cdot C(CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf α'-Amino-α-methyl-glyoxim (E II 3, 407) (Ponzio, Ruggeri, *G.* **52** I, 297). Beim Erhitzen von 1-Amino-1-oximino-2-benzoyloximino-propan (S. 211) mit Benzoylchlorid auf 100° (Avogadro, Vianello, *G.* **56**, 731). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206° (P., R.; A., V.). Löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Ligroin, Äther und Wasser (P., R.). Löslich in verd. Natronlauge (P., R., *G.* **52** I, 297; **53**, 302 Anm.). — Liefert beim Erwärmen mit 20%iger Natronlauge und wenig Alkohol α'-Amino-α-methyl-glyoxim und das Oxim des 5-Phenyl-3-acetyl-1.2.4-oxdiazols (P., R., *G.* **53**, 302). Beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat erhält man das Oximbenzoat des 5-Phenyl-3-acetyl-1.2.4-oxdiazols (P., R., *G.* **53**, 302).

Benzoat des Trimethylbrenztraubenhydroximsäure-chlorids, Benzoat des Chlor-isonitroso-pinakolins $C_{13}H_{14}O_3NCl$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:CCl \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Chlor-isonitroso-pinakolin (E II 3, 439) beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 110—120° (Rheinboldt, Schmitz-Dumont, *A.* **444**, 122). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 63—64°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

β-Chlor-α.β-bis-benzoyloximino-propionitril $C_{17}H_{10}O_4N_3Cl$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:CCl \cdot C(CN):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf Cyanmethazonsäure (E II 3, 410) (Wieland, Frank, Kitasato, *A.* **475**, 47). Aus 4-aci-Nitromethyl-furazan-carbonsäure-(3) beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin unter gelinder Kühlung (Wieland, Kitasato, *A.* **475**, 77). — Nadeln (aus Eisessig). F: 221° (W., K.).

Tetrabenzoylderivat der α-Epicyanilsäure $C_{32}H_{20}O_8N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(CN):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Epicyanilsäure (E II **3**, 501) und Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung (WIELAND, KITASATO, *A.* **475**, 70). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig, sehr schwer in kaltem Alkohol. Unlöslich in Alkalien.

b) N-Benzoyl-hydroxylamin und Derivate.

Benzhydroxamsäure, N-Benzoyl-hydroxylamin bzw. **Benzhydroximsäure** $C_7H_7O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(OH):N \cdot OH$ (H 301; E I 128). Zur Konstitution vgl. a. OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **52** I, 112. — *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Benzaldoximperoxyd (E II **7**, 171) mit alkoh. Kalilauge (PARISI, *G.* **54**, 489). Durch Umsetzung von N-Benzoylurethan mit Hydroxylamin in Methanol bei 40—50° (PONZIO, *G.* **59**, 554). Bei der Einw. von Natriumacetat auf Benzhydroximsäurechlorid in 50%iger Essigsäure (Po., *G.* **55**, 319). — *Darst.* durch Umsetzung von Äthylbenzoat mit Hydroxylamin in Alkohol (H 301): BRADY, KLEIN, *Soc.* **1927**, 881; in Methanol: HAUSER, RENFROW, *Org. Synth.* **19** [1939], 15; Coll. Vol. II [1943], 67; durch Umsetzung von Benzoylchlorid mit Hydroxylamin (vgl. H 301) in Benzol, mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in feuchtem Äther oder mit Hydroxylaminhydrochlorid und Pyridin in Benzol: JONES, HURD, *Am. Soc.* **43**, 2446, 2447. — F: 128—129° (PONZIO, *G.* **59**, 554), 125—128° (HAUSER, RENFROW), 124° (JONES, HURD).

Liefert bei der Einw. von Bromwasser Benzoesäure (DE PAOLINI, *G.* **56**, 758). Liefert mit Diazomethan Benzhydroxamsäure-methyläther (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **52** I, 111). Gibt mit überschüssigem Keten in Essigester ein öliges Produkt (wahrscheinlich N-Acetyl-benzhydroxamsäure-acetat), das beim Erwärmen mit Natronlauge wieder in Benzhydroxamsäure übergeht (HURD, COCHRAN, *Am. Soc.* **45**, 521). Beim Erwärmen mit Phenylisocyanat entsteht O.N-Bis-anilinoformyl-benzhydroxamsäure (Syst. Nr. 1631) (HURD, *Am. Soc.* **45**, 1484).

Eisen(III)-salz $Fe(C_7H_6O_2N)_3 + 4{,}5H_2O$. Kupferrote Täfelchen (aus 96%igem Alkohol) oder Nadeln (aus verd. Alkohol); die Täfelchen gehen unter Wasser ziemlich rasch in die Nadeln über (WEINLAND, BAIER, *B.* **53**, 685, 689). Magnetische Suszeptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6**, 496; *C.* **1928** II, 2626. Unlöslich in Benzol und Äther, sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Methanol, Aceton und Chloroform (W., B.). Leicht löslich in verd. Säuren, Alkalilaugen, Ammoniak, wäßr. Hydrazin und Pyridin; zersetzt sich bei der Einw. von konz. Säuren und beim Erwärmen mit Alkalilaugen oder Alkalisulfid-Lösungen (W., B.). — Über Komplexsalze aus Benzhydroxamsäure, Eisenchlorid und Pyridin oder Chinolin s. Syst. Nr. 3051 und 3077.

Benzhydroxamsäure-methyläther, O-Methyl-N-benzoyl-hydroxylamin $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form (H 302). *B.* Aus Benzhydroxamsäure und Diazomethan in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **52** I, 111). — Wird durch Salzsäure leicht verseift.

Benzhydroxamsäure-[4-nitro-benzyläther], O-[4-Nitro-benzyl]-N-benzoyl-hydroxylamin $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bzw. desmotrope Form (H 302). Zur Bildung nach WERNER (*B.* **25** [1892], 44) vgl. BRADY, KLEIN, *Soc.* **1927**, 881.

Benzhydroxamsäure-benzoat, O.N-Dibenzoyl-hydroxylamin, Dibenzhydroxamsäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form (H 303; E I 128). *B.* Neben wenig Benzhydroxamsäure beim Kochen von Dibenzoyldisulfid mit methylalkoholischer Hydroxylamin-Lösung (FROMM, *A.* **447**, 291). Neben anderen Produkten bei der spontanen Zersetzung von Benzaldoximperoxyd (E II **7**, 171) (PARISI, *G.* **54**, 486). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Stickoxyd oder von Stickoxyd und Benzil auf das Dikaliumsalz des Stilbendiols (E II **6**, 988) in Benzol + Alkohol (SCHEUING, HENSLE, *A.* **440**, 84, 86). Neben Benzhydroxamsäure beim Behandeln von Benzil mit 1 Mol p-Toluolsulfhydroxamsäure und 2 Mol alkoh. Kalilauge (SCH., H., *A.* **440**, 87). — F: 160° (F.), 160—161° (P.). — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 175° Phenylisocyanat, Benzoesäure und Diphenylharnstoff (SCH., H., *A.* **440**, 86). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 0,04 n-Kalilauge bei 25°: DOUGHERTY, JONES, *Am. Soc.* **46**, 1537, 1538.

N-Benzoyloxy-N-benzoyl-carbamidsäure-isoamylester, Dibenzoat des Carbhydroxamsäureisoamylesters $C_{20}H_{21}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ (E I 129). F: 65° (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 425).

N-Benzoyloxy-N-benzoyl-carbamidsäure-o-tolylester, Dibenzoat des Carbhydroxamsäure-o-tolylesters $C_{22}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des N-Benzoyloxy-carbamidsäure-o-tolylesters und Benzoylchlorid (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* **47**, 2607). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 54,5°.

N-Benzoyloxy-N-benzoyl-carbamidsäure-p-tolylester, Dibenzoat des Carbhydroxamsäure-p-tolylesters $C_{22}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Äther und Ligroin). F: 90° (OESPER, BROKER, *Am. Soc.* **47**, 2607).

N.N'-Thio-bis-benzamid, „Sulfidobisbenzamid" $C_{14}H_{12}O_2N_2S = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2S$. *B.* Bei der Einw. von Dischwefeldichlorid auf Benzamid in siedendem Benzol (NAIK, *Soc.* **119**, 1168). — Nadeln (aus Benzol). F: 188°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Ist beständig gegen Sodalösung und Silbernitratlösung.

Benzhydroxamsäureimid bzw. **Benzamidoxim, Benzenylamidoxim** $C_7H_8ON_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bzw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot OH$ (H 304). Liefert beim Überleiten über Kupfer in Wasserstoff-Atmosphäre bei 200° Benzoesäure, Benzamid, Benzonitril und andere Produkte (YAMAGUCHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 36; *C.* **1926** I, 3538). Gibt beim Behandeln mit Jod in Natriumdicarbonat-Lösung 5-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-oxdiazolin (Syst. Nr. 4607) (ROBIN, *A. ch.* [9] **16**, 108). Beim Verestern mit Benzolsulfochlorid in verd. Natronlauge und nachfolgenden Kochen mit Natriumazid in wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht 5-Amino-1-phenyl-1.2.3.4-tetrazol (C. H. BOEHRINGER SOHN, E. P. 285080; *C.* **1929** II, 488; KNOLL A.-G., D. R. P. 540409; *Frdl.* **17**, 2608). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung (RAIKOWA, *B.* **62**, 1633).

Benzhydroximsäurechlorid, Benzenylchloridoxim, Benzhydroxamsäurechlorid $C_7H_6ONCl = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot OH$ (H 316; E I 129). *B.* Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf α- oder β-Benzaldoxim in absol. Äther unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (RHEINBOLDT, *A.* **451**, 164). — Krystalle (aus Ligroin). F: 49—50° (RH.), 52° (PONZIO, *G.* **55**, 319). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin (RH.). — Liefert bei längerer Einw. von Zinn(II)-chlorid in Äther das Chlorostannat des Benzaldehyd-imids (SONN, MEYER, *B.* **58**, 1102). Beim Behandeln mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung entsteht Benzhydroxamsäure (P.). Unreines Benzhydroximsäurechlorid liefert beim Behandeln mit verd. Natronlauge Diphenylfuroxan, Benzoesäure und Benzhydroxamsäure (RH., *A.* **451**, 166). Bei der Einw. von 4-Methoxy-phenylacetylen-natrium in absol. Äther erhält man 3-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol (WEYGAND, BAUER, *A.* **459**, 143).

O-Benzoyl-benzhydroximsäurechlorid $C_{14}H_{10}O_2NCl = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch langsamen Zusatz von Pyridin zu einem Gemisch aus Benzhydroximsäurechlorid und Benzoylchlorid unterhalb 5° (WIELAND, KITASATO, *B.* **62**, 1253) oder von Benzoylchlorid zu einer Lösung von aci-Phenylnitromethan (E II 5, 250) in Pyridin bei —15° (W., K., *B.* **62**, 1252). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure
und weiteren Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen.

Tribenzoylderivat der Pericyanilsäure $C_{25}H_{16}O_7N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N(:O):C{<}{\begin{matrix}CH:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\\ C(CN):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix}}$. *B.* Aus Pericyanilsäure (E II 3, 464) und Benzoylchlorid in Pyridin (WIELAND, KITASATO, *A.* **475**, 66). — Nadeln (aus Eisessig). F: 189° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol. — Wird durch wäßr. Alkalilaugen ziemlich leicht unter Rückbildung von Pericyanilsäure verseift; beim Kochen mit Alkalilaugen bildet sich Erythrocyanilsäure $\begin{matrix}ON\cdot C & — & C\cdot CH:N\cdot OH\\ \| & & \|\\ HO\cdot C\cdot NH\cdot N:O & & \end{matrix}$ (Syst. Nr. 3588).

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Hydrazin.

Benzoesäurehydrazid, Benzhydrazid, Benzoylhydrazin $C_7H_8ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ (H 319; E I 129). *Darst.* Durch langsamen Zusatz einer äther. Lösung von 1,2 g Benzoylchlorid zu einer Lösung von 2,5 g Hydrazinhydrat in Alkohol; Ausbeute nahezu theoretisch (NAEGELI, STEFANOWITSCH, *Helv.* **11**, 636). — Beim Eintragen einer wäßr. Lösung von Benzhydrazid in eine Lösung von 2 Mol Kaliumferricyanid in überschüssigem Ammoniak bildet sich unter Stickstoffentwicklung Benzaldehyd; verfährt man umgekehrt, so erhält man hauptsächlich Benzylidenbenzhydrazid (KALB, GROSS, *B.* **59**, 732). — $2C_7H_8ON_2 + CuSO_4 + 2H_2O$. Blaue Nadeln (AGGARWAL, DARBARI, RÂY, *Soc.* **1929**, 1945).

N.N'-Diisopropyl-N-benzoyl-hydrazin $C_{13}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N[CH(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf N.N'-Diisopropyl-hydrazin bei Gegenwart von Alkalilauge oder von wasserfreier Soda in Benzol (TAIPALE, *B.* **56**, 957 Anm. 10, 960; Ж. **54**, 662; *C.* **1924** I, 902). — Krystalle (aus Äther). F: 44—44,5°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und in Alkalilaugen.

Äthyliden-benzhydrazid, Acetaldehyd-benzoylhydrazon $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_3$ (H 320). F: 157° (KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* **213**, 48). Sehr leicht löslich in Wasser. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser.

Pentadecylaldehyd-benzoylhydrazon $C_{22}H_{36}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH_2]_{13}\cdot CH_3$. Schuppen (aus Alkohol). F: 87° (LANDA, *Bl.* [4] **37**, 1237). Löslich in der Hitze in allen organischen Lösungsmitteln.

Acrolein-benzoylhydrazon $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 175—177° (v. AUWERS, HEIMKE, *A.* 458, 202). Mäßig löslich in Alkohol, schwer löslich oder unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Säuren und Alkalilaugen. — Wird durch siedende Säuren zersetzt.

Crotonaldehyd - benzoylhydrazon $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 158—159° (v. AUWERS, DANIEL, *J. pr.* [2] **110**, 258). Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Alkohol, schwer in Äther.

α-Brom-crotonaldehyd-benzoylhydrazon $C_{11}H_{11}ON_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CBr:CH\cdot CH_3$. Nadeln (aus Essigester). F: 151° (v. AUWERS, DANIEL, *J. pr.* [2] **110**, 258). — Zersetzt sich an der Luft unter Gelb- bis Braunfärbung.

Crotonaldehyd-methylbenzoylhydrazon $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-N-benzoyl-hydrazin (H 320) und Crotonaldehyd in sehr verd. Essigsäure unter Eiskühlung (v. AUWERS, HEIMKE, *A.* 458, 203). — Zähes gelbliches Öl. — Färbt sich an der Luft allmählich rot.

Benzyliden-benzhydrazid, Benzaldehyd-benzoylhydrazon $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (H 321; E I 130). *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Eintragen einer Lösung von 2 Mol Kaliumferricyanid in überschüssigem Ammoniak in eine wäßr. Lösung von Benzhydrazid (KALB, GROSS, *B.* 59, 732). Beim Behandeln von Benzaldehyd-semicarbazon mit Benzoylchlorid in Pyridin (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* **117**, 759). Beim Kochen von Benzyliden-bis-thiobenzoat (S. 289) mit Hydrazinhydrat in Alkohol (BERGMANN, *B.* 53, 982). — F: 207—208° (korr.) (B.), 208° (F., S.).

2-Chlor-benzaldehyd-benzoylhydrazon $C_{14}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (MEISENHEIMER, SENN, *B.* 59, 201). Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Dunkelfärbung und Bildung von 2.2′-Dichlor-benzaldazin (vgl. H 7, 234). Beim Kochen mit Kaliumjodid, Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Cumol erhält man eine halogenhaltige, bei ca. 240° (Zers.) schmelzende Substanz.

3-Nitro-benzaldehyd-benzoylhydrazon $C_{14}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 321). Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 190° (AGGARWAL, DARBARI, RÂY, *Soc.* **1929**, 1945). — Wird durch Einw. von Phosphoroxychlorid in Chloroform teilweise zersetzt (A., D., R.; R., *Soc.* **1929**, 2661).

6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd-benzoylhydrazon $C_{14}H_{10}O_3N_3Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. Nadeln (aus Aceton). F: 135—138° (MEISENHEIMER, SENN, *B.* 59, 201). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gegen Alkalilauge beständig. Liefert beim Kochen mit Kaliumjodid, Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Cumol 1-Benzoyl-5-nitro-indazol.

2.6-Dinitro-benzaldehyd-benzoylhydrazon $C_{14}H_{10}O_5N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Krystalle (aus Aceton oder Eisessig). F: 234—236° (v. AUWERS, FRESE, *B.* 58, 1373). Schwer löslich oder unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Bleibt beim Erwärmen mit alkoh. Lauge unverändert; bei längerem Erhitzen wird Benzoesäure abgespalten.

Acetophenon-benzoylhydrazon $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$ (H 321). *B.* Beim Kochen von N-[β-Benzoyl-vinyl]-N′-benzoyl-hydrazin (S. 216) mit siedender alkoholischer Natronlauge (v. AUWERS, MAUSS, *J. pr.* [2] **117**, 335). — Blättchen (aus Alkohol). F: 153,5—154°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

Cinnamyliden-benzhydrazid, Zimtaldehyd-benzoylhydrazon $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (H 321). F: 192—194° (v. AUWERS, DANIEL, *J. pr.* [2] **110**, 259). Schwer löslich in Äther. — Läßt sich nicht in ein Pyrazolderivat umlagern.

Benzophenon-benzoylhydrazon $C_{20}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)_2$ (H 322). *B.* Aus Benzophenon-anil und Benzhydrazid bei 100° oder in siedendem Alkohol (REDDELIEN, *B.* **54**, 3130). — F: 115,5°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, löslich in Alkohol. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine schwache gelbe Färbung. — Wird durch verd. Mineralsäuren in der Kälte langsam, beim Kochen rasch in Benzophenon und Benzhydrazid gespalten.

Fluorenon-benzoylhydrazon $C_{20}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C\left<\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erhitzen von Fluorenon-anil mit Benzhydrazid auf 120° (REDDELIEN, *B.* 54, 3131). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe. — Wird durch siedende verdünnte Salzsäure teilweise, durch konz. Salzsäure vollständig in Fluorenon und Benzhydrazid gespalten.

Methylglyoxal-bis-benzoylhydrazon $C_{17}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 322). *B.* Durch längeres Erhitzen von Isonitrosoaceton mit 2,2 Mol Benzhydrazid,

anfangs auf dem Wasserbad, später auf 115—120° (STOLLÉ, *B.* **59**, 1744). Entsteht wahrscheinlich beim Behandeln von Dioxyaceton-benzoylhydrazon (s. u.) mit Säuren oder Alkalien (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* **57**, 1505). — Liefert bei längerem Schütteln mit Jod, gelbem Quecksilberoxyd und Magnesiumoxyd in Äther 5-Methyl-2.3-dibenzoyl-2.3-dihydro-1.2.3.4-tetrazin; bei einem Versuch wurde statt dieser Verbindung 1-Benzamino-4-methyl-1.2.3-triazol erhalten (ST.). Bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung unter gelegentlichem Erwärmen erhält man 1-Benzamino-5-methyl-1.2.3-triazol und 1-Benzamino-4-methyl-1.2.3-triazol (ST.).

Benzoylacetaldehyd - benzoylhydrazon bzw. **ω - Benzoylhydrazinomethylen - acetophenon, N-[β-Benzoyl-vinyl]-N'-benzoyl-hydrazin** $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Oxymethylen-acetophenon oder ω-Benzoyloxymethylen-acetophenon und Benzhydrazid in Alkohol bzw. Alkohol + Äther (v. AUWERS, MAUSS, *J. pr.* [2] **117**, 320, 335). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°. Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in verd. Salzsäure, löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. — Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck und beim Kochen mit Eisessig N.N'-Dibenzoylhydrazin und andere Produkte. Liefert beim Kochen mit alkoh. Natronlauge Acetophenonbenzoylhydrazon. Gibt mit Dimethylsulfat und Natronlauge N.N'-Dimethyl-N-[β-benzoylvinyl]-N'-benzoyl-hydrazin (Syst. Nr. 2079).

2-Methoxy-benzaldehyd-benzoylhydrazon $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln. F: 179° (AGGARWAL, DARBARI, RÂY, *Soc.* **1929**, 1945).

Anisyliden-benzhydrazid, Anisaldehyd-benzoylhydrazon $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln. F: 147° (AGGARWAL, DARBARI, RÂY, *Soc.* **1929**, 1944). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in absol. Alkohol N'-Benzoyl-N-[4-methoxy-benzyl]-hydrazin. Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in Chloroform oder Phosphorpentoxyd in Xylol auf 130—140° oder besser beim Kochen mit isoamylalkoholischer Salzsäure 7-Methoxy-1-phenyl-phthalazin.

Dioxyaceton-benzoylhydrazon $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus Dioxyaceton und Benzhydrazid in 25%iger Essigsäure (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* **57**, 1505; vgl. dagegen KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* **213**, 49). Aus Dioxyacetonhydrazon nach SCHOTTEN-BAUMANN (FI., T.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133° (FI., T.). Schwer löslich in Wasser. Benzol, Äther und Essigester, leicht in Alkohol und Eisessig. — Geht beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien in Methylglyoxal-bis-benzoylhydrazon (?) über (FI., T.).

Veratryliden-benzhydrazid, Veratrumaldehyd-benzoylhydrazon $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 176° (AGGARWAL, DARBARI, RÂY, *Soc.* **1929**, 1942). — Verhält sich gegen Natriumamalgam und gegen isoamylalkoholische Salzsäure analog Anisaldehyd-benzoylhydrazon (s. o.).

N-Acetyl-N'-benzoyl-hydrazin, Acetyl-benzhydrazid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 324; E I 131). Liefert bei gelindem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid geringe Mengen [α.β.β-Trichlor-äthyliden]-[α-chlor-benzyliden]-hydrazin (?) (S. 219) (HELLER, *J. pr.* [2] **120**, 63). Gibt mit Anilin und Anilinhydrochlorid bei Wasserbadtemperatur N.N'-Dibenzoylhydrazin, bei 140° N.N'-Dibenzoyl-hydrazin und Benzanilid (H., *J. pr.* [2] **120**, 60).

N-Chloracetyl-N'-benzoyl-hydrazin, Chloracetyl-benzhydrazid $C_9H_9O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Benzhydrazid und Chloracetylchlorid in siedendem Benzol (VAN ALPHEN, *R.* **48**, 417). — Krystalle (aus Wasser). F: 165°. Löslich in warmem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Benzol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. — Geht beim Erhitzen mit Aceton und Kaliumcarbonat auf 100° in 5-Oxo-2-phenyl-Δ^2-dihydro-1.3.4-oxdiazin über.

N.N-Diacetyl-N'-benzoyl-hydrazin, Diacetyl-benzhydrazid $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzhydrazid und siedendem Acetanhydrid (HELLER, *J. pr.* [2] **120**, 59). — Nadeln (aus Wasser). F: 152°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Äther und Ligroin.

Chaulmoograsäure-benzoylhydrazid $C_{25}H_{38}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{12}\cdot C_5H_7$. *B.* Aus Chaulmoograsäure-hydrazid und Benzoylchlorid in heißem Benzol (NAEGELI, STEFANOWITSCH, *Helv.* **11**, 641). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114°.

N.N'-Dibenzoyl-hydrazin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 324; E I 131). *B.* Aus Benzhydrazid und Benzoylchlorid in Benzol (BUNING, *R.* **40**, 348). Beim Erhitzen von N-Acetyl-N'-benzoyl-hydrazin mit Anilin und dessen Hydrochlorid auf dem Wasserbad (HELLER, *J. pr.* [2] **120**, 60). Beim Erhitzen von Semicarbazidhydrochlorid mit überschüssigem Benzamid auf 190—200° (MAZUREWITSCH, Ж. **61**, 1592). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Azodibenzoyl in trockenem Xylol (WIELAND, VOM HOVE, BÖRNER, *A.* **446**, 48). Neben

N.N'-Dibenzoyl-äthylhydrazin und analogen Verbindungen bei der Umsetzung von Azodibenzoyl mit Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Benzylmagnesiumbromid (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] 122, 346). — *Darst.* Zur Darstellung aus Benzoylchlorid und Hydrazinsulfat in alkal. Lösung (H 325) vgl. HATT, *Org. Synth.* 16 [1936], 18; Coll. Vol. II [1943], 208. Ausbeuten an N.N'-Dibenzoyl-hydrazin bei der Umsetzung von Benzoylchlorid mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Äther oder Benzol unter verschiedenen Bedingungen: NAEGELI, STEFANOWITSCH, *Helv.* 11, 636. — N.N'-Dibenzoyl-hydrazin existiert außer in den H 325 beschriebenen Modifikationen noch in feinen Nadeln, die beim Eindampfen einer alkoh. Lösung neben den beiden anderen Formen erhalten werden; die H 325 beschriebenen Prismen sind die beständigste Modifikation (BENRATH, *J. pr.* [2] 107, 217). Bei 17° lösen sich 4,7 mg in 100 cm^3 Wasser (B., *J. pr.* [2] 107, 211). — Gibt bei raschem Erhitzen auf ca. 400° außer den H 325 aufgeführten Produkten auch Benzonitril und Anilin (GILBERT, *Am. Soc.* 49, 286, 289). — Pharmakologisches Verhalten: BORISSOW, *H.* 19 [1894], 505; vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 379.

Salze des N.N'-Dibenzoyl-hydrazins: BENRATH, *J. pr.* [2] 107, 218—224. Die Alkalisalze färben sich beim Erhitzen dunkler und lösen sich in Alkohol mit gelber Farbe. Hydrolysegrad der Alkalisalze in Wasser: B., *J. pr.* [2] 107, 218. — $LiC_{14}H_{11}O_2N_2$. *B.* Aus N.N'-Dibenzoylhydrazin und Lithiumäthylat-Lösung (B.). Fast farblose Krystalle. Die gesättigte wäßrige Lösung enthält 0,80 g Li in 1 Liter (B.). — $NaC_{14}H_{11}O_2N_2$. Gelbliche Nadeln. Die gesättigte wäßrige Lösung enthält 3,46 g Na in 1 Liter; Löslichkeit in wäßr. Lösungen verschiedener Natriumsalze: B., *J. pr.* [2] 107, 214, 218. — $Na_2C_{14}H_{10}O_2N_2$. *B.* Aus N.N'-Dibenzoyl-hydrazin und Natriumpulver in siedendem Toluol (B.). Gelblich. — $KC_{14}H_{11}O_2N_2$. Hellgelbe Nadeln. Die gesättigte wäßrige Lösung enthält 4,47 g K in 1 Liter; Löslichkeit in wäßr. Lösungen verschiedener Kaliumsalze: B., *J. pr.* [2] 107, 215, 218. — $RbC_{14}H_{11}O_2N_2$. Gelbliche Krystalle (B.). — $CsC_{14}H_{11}O_2N_2$. Gelbliche Krystalle (B.).

$CuC_{14}H_{10}O_2N_2$. *B.* Aus N.N'-Dibenzoyl-hydrazin und Kupferacetat in Alkohol (BENRATH, *J. pr.* [2] 107, 223). Graugrüner Niederschlag. — $AgC_{14}H_{11}O_2N_2$. Gelbliches Pulver (B., *J. pr.* [2] 107, 220). Löslich in Ammoniak; nimmt in Ammoniak-Atmosphäre 1 NH_3 auf.

$Mg(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$. Pulver (BENRATH, *J. pr.* [2] 107, 219). — $Ca(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$. Feiner Niederschlag (B.). — $Ba(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2 + 3C_2H_5\cdot OH$. Blaßgelber krystallinischer Niederschlag (B.).

$ZnC_{14}N_{10}O_2N_2$. Feinpulveriger Niederschlag (BENRATH, *J. pr.* [2] 107, 224). — $CdC_{14}H_{10}O_2N_2$. Feinpulveriger Niederschlag (B.). — Quecksilber(II)-salze: Aus dem Mononatriumsalz und Quecksilber(II)-chlorid in Wasser oder Alkohol erhält man je nach den Bedingungen die Salze $Hg(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$, $ClHgC_{14}H_{11}O_2N_2$, $HgC_{14}H_{10}O_2N_2$ (vgl. H 325) (farblose Niederschläge) oder $HgC_{14}H_{10}O_2N_2 + HgCl_2$ (gelbe Nadeln; leicht löslich in Alkohol) (B., *J. pr.* [2] 107, 221, 222). Das Salz $HgC_{14}H_{11}O_2N_2$ zersetzt sich bei gelindem Erwärmen unter Bildung von N.N'-Dibenzoylhydrazin, Benzil, Quecksilber und Stickstoff. — $Tl_2C_{14}H_{10}O_2N_2$. Gelblicher pulveriger Niederschlag (B., *J. pr.* [2] 107, 220). — $PbC_{14}H_{10}O_2N_2$. Gelber pulveriger Niederschlag (B., *J. pr.* [2] 107, 223).

$MnC_{14}H_{10}O_2N_2$. Feinpulveriger Niederschlag (BENRATH, *J. pr.* [2] 107, 224). — $CoC_{14}H_{10}O_2N_2$. Scharlachrotes Pulver (B., *J. pr.* [2] 107, 223). Löst sich in Ammoniak unter Zersetzung mit gelbbrauner Farbe. — $NiC_{14}H_{10}O_2N_2$. Pulver (B., *J. pr.* [2] 107, 224).

N.N'-Dimethyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 326). *Darst.* Durch Methylierung von N.N'-Dibenzoyl-hydrazin mit Dimethylsulfat und Natronlauge (HATT, *Org. Synth.* 16 [1936], 19; Coll. Vol. II [1943], 209).

N-Äthyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin, N.N'-Dibenzoyl-äthylhydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 326). *B.* Aus Azodibenzoyl und Äthylmagnesiumbromid in Äther (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] 122, 346). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 128°.

N-Propyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin, N.N'-Dibenzoyl-propylhydrazin $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 326). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] 122, 346). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 128°.

N-Isopropyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin, N.N'-Dibenzoyl-isopropylhydrazin $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Isopropylhydrazin mit Benzoylchlorid und Natriumcarbonat in Äther (NEIGHBORS, Mitarb., *Am. Soc.* 44, 1560; LOCHTE, NOYES, BAILEY, *Am. Soc.* 44, 2564) oder in Benzol (TAIPALE, Ж. 54, 667, 669; *C.* 1924 I, 902). Entsteht auch bei analoger Behandlung von 2.2'-Azopropan (E II 4, 966) (T.). In geringer Menge bei der Umsetzung von Azodibenzoyl mit Isopropylmagnesiumbromid in Äther (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] 122, 346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161,5° (NEI., Mitarb.; L., N., B.), 164—165° (T.). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser, Äther und Petroläther (L., N., B.).

N-Methyl-N'-isopropyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat und konz. Natronlauge auf N-Isopropyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin in wenig Alkohol (RAMSPERGER, *Am. Soc.* 51, 918). — Krystalle (aus verd. Alkohol, Äther oder Äther + Petroläther). F: 76,3—76,8°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad N-Methyl-N'-isopropyl-hydrazin.

N-Isobutyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin, N.N'-Dibenzoyl-isobutylhydrazin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 326). *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Isobutylhydrazinhydrochlorid, Isobutyliden-isobutylhydrazin oder Diisobutyldiimid in Gegenwart von Natriumcarbonat in Benzol (TAIPALE, Ж. 56, 103; *C.* 1926 I, 871). Aus Azodibenzoyl und Isobutylmagnesiumbromid in Äther (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] 122, 347). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169,5—170° (T.), 167° (ST., R.). Löslich in Benzol, Aceton und Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser (T.; ST., R.). Unlöslich in Sodalösung; löst sich in Natronlauge ohne Veränderung (ST., R.).

N.N'-Diisobutyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_4H_9) \cdot N(C_4H_9) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Diisobutyl-hydrazin-hydrochlorid beim Erwärmen mit Benzoylchlorid und wasserfreier Soda in Benzol oder durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (TAIPALE, *B.* 56, 961; Ж. 56, 96). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 79—80°. Löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

N-Isoamyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin, N.N'-Dibenzoyl-isoamylhydrazin $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(C_5H_{11}) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 326). *B.* Aus Azodibenzoyl und Isoamylmagnesiumbromid in Äther (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] 122, 347). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 138°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Löst sich in Natronlauge, aber nicht in Sodalösung. — Gibt mit Calciumhypochlorit in wäßrig-alkoholischer Lösung eine gelbe Färbung.

γ-[$\alpha.\beta$-Dibenzoyl-hydrazino]-propylenglykol-dibenzoat $C_{31}H_{26}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ-Hydrazino-propylenglykol und Benzoylchlorid in 2n-Natronlauge (FREUDENBERG, HESS, *A.* 448, 127). — Krystalle (aus Methanol). F: 172—173°.

Butan-tricarbonsäure-(1.2.2)-tris-benzoylhydrazid $C_{28}H_{28}O_6N_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Butan-tricarbonsäure-(1.2.2)-trihydrazid und Benzoylchlorid in alkoh. Natronlauge (CURTIUS, GUND, *J. pr.* [2] 107, 186). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236°.

1-Benzoyl-semicarbazid $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 327; E I 132). *B.* Aus Acetonsemicarbazon und Benzoylchlorid in Pyridin (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* 117, 759). — F: 222° (F., S.), 225° (GASTALDI, PRINCIVALLE, *G.* 59, 756).

1-Benzoyl-thiosemicarbazid $C_8H_9ON_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von Thiosemicarbazid mit Benzoylchlorid und Natronlauge (GAERTNER, Dissert. [Heidelberg 1924], S. 42). — Blättchen (aus Alkohol). F: 200° (Zers.) (G.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther (G.). Löslich in Alkalilauge und heißer verdünnter Salzsäure (G.). — Liefert beim Kochen mit Blei(II)-oxyd in Alkohol 5-Amino-2-phenyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. Nr. 4548) (STOLLÉ, FEHRENBACH, *J. pr.* [2] 122, 313).

4-Allyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid $C_{11}H_{13}ON_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Allyl-thiosemicarbazid und Benzoylchlorid in Chloroform (DE, *J. indian chem. Soc.* 4, 10; *C.* 1927 II, 427). — Nadeln (aus Wasser). F: 172°. — Beim Erwärmen mit Salzsäure im Rohr auf 100° entsteht 5-Allylamino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4548).

1.4-Dibenzoyl-thiosemicarbazid $C_{15}H_{13}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzhydrazid und Benzoylisothiocyanat in Alkohol (STOLLÉ, FEHRENBACH, *J. pr.* [2] 122, 312). — Tafeln und Blättchen (aus Alkohol). F: 176°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Blei(II)-oxyd in Alkohol 5-Amino-2-phenyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. Nr. 4548). — $NH_4C_{15}H_{12}O_2N_3S$. Nadeln (aus wäßrig-alkoholischem Ammoniak). F: 168° (Zers.). Ziemlich schwer löslich. — Natriumsalz. Sehr schwer löslich.

[d-Campher]-chinon-benzoylcyanhydrazon-(3) $C_{18}H_{19}O_2N_3 = C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CO\\ \vert \\ C:N \cdot N(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Campherchinon-cyanhydrazon-(3) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* 117, 756). — Tafeln (aus Alkohol). F: 155°. $[\alpha]_D$: +299,6° (Chloroform; c = 0,8).

Brenztraubensäure-benzoylhydrazon $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 327). Zur Bildung aus Brenztraubensäure und Benzhydrazid (H 327) vgl. KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* 213, 47. — Blättchen mit 1,5 H_2O (aus Wasser). F: 92°. Leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff und in heißem Nitrobenzol, Toluol und Alkohol, löslich in heißem Wasser, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. Löslich in wäßr. Alkalien. — Gibt mit 4-Nitro-phenylhydrazin in verd. Alkohol Brenztraubensäure-[4-nitro-phenylhydrazon]. Wird beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid in wäßr. Lösung nur wenig verändert.

γ-Oxo-α-benzoylhydrazono-n-valeriansäure-äthylester, Acetonoxalsäure-äthylester-monobenzoylhydrazon $C_{14}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei längerer

Einw. von Benzhydrazid auf Acetonoxalester in konzentrierter wäßrig-alkoholischer Lösung bei 40° (v. AUWERS, CAUER, *J. pr.* [2] **126**, 173). — Blättchen (aus Ligroin). F: 163—164°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther.

Oxy-benzoylhydrazino-malonsäure-diäthylester, Benzoylhydrazino-tartronsäure-diäthylester $C_{14}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Oxomalonsäure-diäthylester und Benzhydrazid (STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* **4**, 224). — Krystalle (aus Benzol). F: 100°.

Benzyliden-[α-chlor-benzyliden]-hydrazin, Benzalbenzhydrazidchlorid $C_{14}H_{11}N_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (E I 135). *B.* Bei der Einw. von unterchloriger Säure auf Benzaldazin (STOLLÉ, NETZ, *B.* **55**, 1300). — Liefert mit Natriumazid in siedendem Alkohol 1-Benzyliden-amino-5-phenyl-tetrazol.

[α.β.β-Trichlor-äthyliden]-[α-chlor-benzyliden]-hydrazin (?), Dichloracetylbenzoylhydrazindichlorid $C_9H_6N_2Cl_4 = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot N:CCl\cdot CHCl_2$ (?). *B.* In geringer Menge bei gelindem Erwärmen von N-Acetyl-N′-benzoyl-hydrazin mit Phosphorpentachlorid (HELLER, *J. pr.* [2] **120**, 63). — Krystalle (aus Äther). F: 143°.

Bis-[α-chlor-benzyliden]-hydrazin, Dibenzhydrazidchlorid $C_{14}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ (H 330; E I 135). Liefert bei der Einw. von Zinn(II)-chlorid in Äther das Chlorostannat des Benzaldimins (SONN, MEYER, *B.* **58**, 1103). Das Chlorostannat gibt beim Kochen mit Wasser oder verd. Salzsäure 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (S., M., *B.* **58**, 1098, 1103). Bis-[α-chlor-benzyliden]-hydrazin liefert mit Natriumazid in siedendem Methanol in Kohlendioxyd-Atmosphäre Bis-[α-azido-benzyliden]-hydrazin (s. u.), wenig Bis-[5-phenyl-tetrazolyl-(1)]-amin und sehr geringe Mengen einer bei 105° schmelzenden Substanz; in siedendem Alkohol erhält man Bis-[5-phenyl-tetrazolyl-(1)]-amin und geringere Mengen einer bei 172° (Zers.) schmelzenden Verbindung, die beim Kochen mit Salzsäure in Anilin und 1-Amino-5-phenyltetrazol gespalten wird (STOLLÉ, NETZ, *B.* **55**, 1301).

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Diimid HN:NH sowie Stickstoffwasserstoffsäure HN_3.

Dibenzoyl-diimid, Azodibenzoyl $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 331; E I 136). Verändert sich nicht bei längerem Kochen mit Petroläther; beim Erhitzen mit Xylol bilden sich N.N′-Dibenzoyl-hydrazin und Spuren von Benzaldehyd (WIELAND, VOM HOVE, BÖRNER, *A.* **446**, 48). Beim Kochen mit Dekalin, Tetralin oder Naphthalin wurden 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol und Benzoesäureanhydrid erhalten (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] **123**, 83; *Z. ang. Ch.* **40**, 604). Beim Erhitzen mit Dimethyl-β-naphthylamin in Äther erhält man N.N′-Dibenzoylhydrazin und eine Verbindung von Azodibenzoyl mit 1 Mol Dimethyl-β-naphthylamin (Syst. Nr. 1725) (DIELS, *A.* **429**, 49). Liefert mit niedrigerschmelzendem Acetaldehyd-phenylhydrazon in Äther die höherschmelzende Form, mit höherschmelzendem Acetaldehyd-phenylhydrazon die niedrigerschmelzende Form des 2-Phenyl-1-äthyliden-3.4-dibenzoyl-tetrazans (BUSCH, MÜLLER, SCHWARZ, *B.* **56**, 1604). Gibt mit Benzaldehyd-phenylhydrazon in Äther 2-Phenyl-1-benzyliden-3.4-dibenzoyl-tetrazan und geringe Mengen N.N′-Dibenzoyl-hydrazin (BU., M., SCH.). Mit Benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] in Äther entsteht α-[N.N′-Dibenzoyl-hydrazino]-benzaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] (B., M., SCH.). Bei der Einw. von Acetophenon-phenylhydrazon wurde nur N.N′-Dibenzoyl-hydrazin isoliert (B., M., SCH.). Liefert mit Äthylmagnesiumbromid in Äther unter teilweiser Reduktion zu N.N′-Dibenzoyl-hydrazin N.N′-Dibenzoyl-äthylhydrazin; reagiert analog mit anderen Alkylmagnesiumhalogeniden und mit Phenylmagnesiumbromid (ST., R., *J. pr.* [2] **122**, 346).

Benzoesäureazid, Benzoylazid, Benzazid $C_7H_5ON_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot N_3$ (H 332). *B.* Aus Benzoylchlorid und Kaliumazid in wäßr. Aceton (POWELL, *Am. Soc.* **51**, 2438). — Über Explosionen von Benzazid vgl. BERGEL, *Z. ang. Ch.* **40**, 974. Wird durch Natriumarsenit in siedender wäßrig-alkoholischer, alkalischer Lösung unter Stickstoffentwicklung in Natriumbenzoat und Ammoniak übergeführt (GUTMANN, *Fr.* **66**, 241; *B.* **57**, 1957). Beim Erhitzen mit einer Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol auf 100° unter Druck bildet sich Carbanilsäureazid $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N_3$ (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 297). Reagiert mit Triäthylphosphin in Äther unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Triäthylphosphin-benzoylimid (S. 220); reagiert analog mit Diäthylphenylphosphin und mit Triphenylphosphin (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 876, 878, 883). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung 1-Phenyl-3-benzoyl-triazen $C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (BERTHO, *J. pr.* [2] **116**, 104, 116).

Bis-[α-azido-benzyliden]-hydrazin, Dibenzhydrazidazid $C_{14}H_{10}N_8 = C_6H_5\cdot C(N_3):N\cdot N:C(N_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-benzyliden]-hydrazin und 2 Mol Natriumazid in siedendem Methanol in Kohlendioxyd-Atmosphäre, neben anderen Produkten (STOLLÉ, NETZ, *B.* **55**, 1301). — Nach Benzonitril riechende Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 139° (Zers.); verpufft oder detoniert beim Erhitzen über freier Flamme. Unlöslich in Wasser, schwer löslich

in Methanol und Alkohol, leichter in warmem Äther, leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und heißem Benzol. — Zersetzt sich bei 10-stdg. Kochen mit Benzol unter Stickstoffentwicklung und Bildung eines schwarzbraunen, nach Benzonitril riechenden Produkts. Gibt beim Erhitzen mit Methanol auf 100° O-Methyl-N-phenyl-N'-[5-phenyl-tetrazolyl-(1)]-isoharnstoff und reagiert analog mit siedendem Alkohol. Beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung bildet sich 1-Amino-5-phenyl-tetrazol. Beim Kochen mit Natriumazid in Alkohol in Kohlendioxyd-Atmosphäre entsteht Bis-[5-phenyl-tetrazolyl-(1)]-amin.

Kupplungsprodukt aus Benzoesäure und einer Stickstoff-Phosphor-Verbindung.

Triäthylphosphin-benzoylimid $C_{13}H_{20}ONP = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : P(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Triäthylphosphin und Benzazid in Äther (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 883). — Krystalle (aus Petroläther). F: 62,5—63°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther. — Zerfällt beim Erhitzen auf mehr als 120° oder beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Rohr auf mehr als 100° in Triäthylphosphinoxyd und Benzonitril. Liefert beim Aufbewahren, rascher beim Erhitzen mit Wasser oder beim Versetzen mit Kalilauge, Triäthylphosphinoxyd und Benzamid.
[AMMERLAHN]

Substitutionsprodukte der Benzoesäure.

a) Fluor-Derivate.

2-Fluor-benzoesäure, o-Fluor-benzoesäure $C_7H_5O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2H$ (H 333; E I 136). F: 126° (KAILAN, ANTROPP, *M.* **52**, 298). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 738,7 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 546; vgl. SWARTS, *C.* **1908** I, 1046; *R.* **27**, 123). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 17°: $1,25 \cdot 10^{-3}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 38). Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 17°: KUHN, W. — Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und verdünnten Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAI., A., *M.* **52**, 313.

Äthylester $C_9H_9O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 136). E: —21,3°; Kp_{756}: 216—216,5°; $D^{22,3}$: 1,1452; $n_\alpha^{22,3}$: 1,4865; $n_\beta^{22,3}$: 1,5018 (SWARTS, *J. Chim. phys.* **20**, 60, 74). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* **464**, 286.

3-Fluor-benzoesäure, m-Fluor-benzoesäure $C_7H_5O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2H$ (H 333; E I 137). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 736,2 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 546; vgl. SWARTS, *C.* **1908** I, 1047; *R.* **27**, 123). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 16°: $1,4 \cdot 10^{-4}$ (aus EMK-Messungen berechnet) (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 39). Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 17°: KUHN, W. — Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und verdünnten Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, ANTROPP, *M.* **52**, 317.

Äthylester $C_9H_9O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 137). E: —33,5° (SWARTS, *J. Chim. phys.* **20**, 74). $Kp_{757,2}$: 208,8°. D^{24}: 1,1314. n_α^{24}: 1,4792; n_D^{24}: 1,4843; n_β^{24}: 1,4942; n_γ^{24}: 1,5036.

3-Fluor-benzonitril $C_7H_4NF = C_6H_4F \cdot CN$. *B.* Aus 3-Fluor-anilin nach SANDMEYER (SWARTS, *J. Chim. phys.* **20**, 74). — E: —16,05°. Kp_{753}: 182,6°. D^{25}: 1,1334. n_α^{25}: 1,4978; n_β^{25}: 1,5160; n_γ^{25}: 1,5276.

4-Fluor-benzoesäure, p-Fluor-benzoesäure $C_7H_5O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2H$ (H 333; E I 137). *B.* Beim Kochen von 4.4'-Difluor-diphenyl und analogen Verbindungen mit Chromsäure und etwas Vanadiumpentoxyd in Eisessig (SCHIEMANN, ROSELIUS, *B.* **62**, 1813). — *Darst.* Man diazotiert 4-Amino-benzoesäureäthylester und versetzt unter Rühren mit eiskalter Borfluorwasserstoffsäure, trocknet das Reaktionsprodukt über konz. Schwefelsäure, erhitzt und verseift mit alkoh. Kalilauge (SCH., WINKELMÜLLER, *Org. Synth.* **13** [1933], 52; Coll. Vol. II [1943], 299). — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 738,2 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 546; vgl. SWARTS, *C.* **1908** I, 1047; *R.* **27**, 124). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 15°: $9,1 \cdot 10^{-5}$ (aus EMK-Messungen) (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 39), bei 25°: $7,3 \cdot 10^{-5}$ (aus der Leitfähigkeit) (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **7** [1921], 534). Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 16°: KUHN, W. — Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in neutraler wäßriger Lösung entstehen Benzoesäure und Hexahydrobenzoesäure (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* **1920**, 399; *C.* **1921** III, 32). Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (D: 1,495) auf dem Wasserbad 4-Fluor-3-nitro-benzoesäure und geringe Mengen 4-Fluor-1-nitro-benzol (R., *Bl. Acad. Belgique* [5] **7**, 534; *C.* **1922** I, 22). Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und verdünnten Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff

bei 25°: KAILAN, ANTROPP, *M.* 52, 320. — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 379.

Äthylester $C_9H_9O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 334; E I 137). $D^{25,7}$: 1,1038 (SWARTS, *J. Chim. phys.* **20**, 60; *C.* **1923** III, 918). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1057,7 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 547; vgl. SWARTS, *C.* **1908** I, 1047; *R.* **27**, 124). $n_\alpha^{25,7}$: 1,4669; $n_D^{25,7}$: 1,4707; $n_\beta^{25,7}$: 1,4811; $n_\gamma^{25,7}$: 1,4899 (SWA.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02n-Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* **464**, 286; *Ar.* **1929**, 544.

4-Fluor-benzonitril $C_7H_4NF = C_6H_4F \cdot CN$ (E I 138). $D^{55,4}$: 1,1070 (SWARTS, *J. Chim. phys.* **20**, 60). $n_\alpha^{55,4}$: 1,4876; $n_D^{55,4}$: 1,4925; $n_\beta^{55,4}$: 1,5045; $n_\gamma^{55,4}$: 1,5153.

b) Chlor-Derivate.

2-Chlor-benzoesäure, o-Chlor-benzoesäure $C_7H_5O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ (H 334; E I 138). *B.* Bei der Einw. von Kupferhydrid auf diazotierte Anthranilsäure in Salzsäure bei 0° (NEOGI, MITRA, *Soc.* **1928**, 1332). Aus 2-Chlor-toluol beim Erhitzen mit Luft unter Druck auf 260° in Gegenwart von Sodalösung (SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 325; *C.* **1921** I, 537) oder auf 285—290° in Gegenwart von Zinnvanadat (MAXTED, DUNSBY, *Soc.* **1928**, 1441) und beim Erhitzen mit Brom unter allmählicher Zugabe eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure (VARMA, NARAYAN, *J. indian chem. Soc.* **4**, 283; *C.* **1928** I, 489). Beim Kochen von 6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid mit verd. Schwefelsäure und Erhitzen des entstandenen Öls mit Permanganat-Lösung (DAVIES, *Soc.* **119**, 879). Neben anderen Produkten bei der Einw. von gärender Hefe auf 2-Chlor-benzaldehyd (NEUBERG, LIEBERMANN, *Bio. Z.* **121**, 314). — *Darst.* durch Oxydation von 2-Chlor-toluol mit Permanganat (H 334): CLARKE, TAYLOR, *Org. Synth.* **10** [1930], 20; Coll. Vol. II [1943], 135. Bei der Darstellung aus diazotierter Anthranilsäure (H 334) arbeitet man zweckmäßig in Kohlendioxyd-Atmosphäre (ANSCHÜTZ, CLAASEN, *B.* **55**, 683).

Physikalische Eigenschaften. F: 140,3° (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* **119**, 981), 140,2° (ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* **48**, 1286), 140° (DAVIES, *Soc.* **119**, 879). Molekularwärme von fester 2-Chlor-benzoesäure zwischen 25° (39,0 cal) und dem Schmelzpunkt (54,2 cal) und von flüssiger 2-Chlor-benzoesäure zwischen dem Schmelzpunkt (69,2 cal) und 200°: A., L., J. Schmelzwärme: 6150 cal/Mol (A., L., J.). Phosphoresciert nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen (NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2003).

Löslichkeit in Wasser bei 100°: 4,02 g in 100 g Lösung (SIDGWICK, *Soc.* **117**, 403). Tripelpunkt des Systems mit Wasser: 104,8° (SI.). Löslichkeitsdiagramm der Systeme mit Benzol und Heptan: SI., EWBANK, *Soc.* **119**, 984, 988. Verteilung bei 25° zwischen Wasser und Toluol: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* **33**, 1958; zwischen Wasser und Xylol: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 221; zwischen Wasser und Chloroform: SM.; SM., WH., *J. phys. Chem.* **33**, 1970; zwischen Wasser und Äther: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 620. Flockende Wirkung des 2-Chlor-benzoat-Ions auf kolloidale $Fe(OH)_3$-Lösung: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786. Thermische Analyse des binären Systems mit 3-Chlor-benzoesäure (Eutektikum bei 108,7° und 54,2% 2-Chlor-benzoesäure): JOHNSTON, JONES, *J. phys. Chem.* **32**, 599; vgl. a. HOPE, RILEY, *Soc.* **121**, 2521; des binären Systems mit 4-Chlor-benzoesäure (Eutektikum bei 131,8° und 84,7% 2-Chlor-benzoesäure): J., J.; der ternären Systeme mit Benzoesäure und 3-Chlor-benzoesäure: H., R., *Soc.* **121**, 2521, 2522; mit 3- und 4-Chlor-benzoesäure: J., J.; vgl. a. H., R., *Soc.* **121**, 2521. Zusammensetzung des Dampfes der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt: SIDGWICK, *Soc.* **117**, 404. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569. Adsorption an Tierkohle aus Alkohol bei Zimmertemperatur: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 2708.

Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 1503. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 605. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 18° (aus EMK-Messungen): KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 41. Relative Acidität in Benzol: BRÖNSTED, *B.* **61**, 2062. Elektromotorische Kraft der Kette Silber/Silber-2-chlor-benzoat/2-Chlor-benzoesäure/Chinhydron/Platin bei 25°: BODFORSS, *Ph. Ch.* **102**, 52.

Chemisches und biochemisches Verhalten. Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in 0,1n- und 1n-Natronlauge bei 18—20°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 655, 661; *C.* **1931** II, 428. 2-Chlor-benzoesäure geht in alkal. Lösung beim Schütteln mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in Benzoesäure über; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* **54**, 2257. Ausbeuten an 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure und 2-Chlor-3-nitro-benzoesäure bei der Nitrierung (H 335) mit Salpetersäure bei —30° und 0°: SCHEFFER, BRANDSMA, *R.* **45**, 531. Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Kaliumacetat, Natriumacetat und Kupferpulver auf 245—255° 2-Phenoxy-benzoesäure (Syst. Nr. 1059) (ROSENMUND, HARMS, *B.* **53**, 2229).

Erhitzt man das Kaliumsalz mit Natriumacetat und Kupferpulver (oder Kupferacetat?) in Wasser im Rohr auf 140—150°, so erhält man Salicylsäure (R., H., *B.* **53**, 2227, 2230). Salicylsäure entsteht ferner beim Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit Piperidin, Natriumcarbonat und Kupferpulver in Isoamylalkohol, in geringer Menge auch beim Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit Kaliumhydroxyd, Natriumcarbonat und Kupferpulver in Isoamylalkohol (TUTTLE, *Am. Soc.* **45**, 1914, 1916).

Das Calciumsalz liefert bei der trockenen Destillation Xanthon (Syst. Nr. 2467) (LAWSON, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **125**, 652). Beim Erhitzen von 2-Chlor-benzoesäure im Ammoniak-Strom in Gegenwart von Chrompulver bildet sich Anthranilsäure (CHAKRABARTY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 513; *C.* **1929** I, 501). Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Kupfer(I)-rhodanid in Pyridin auf 140—150° Diphenylsulfid-dicarbonsäure-(2.2′) und andere Produkte (R., H., *B.* **53**, 2236). Bei mehrtägigem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 200° erhält man 2-Chlor-benzotrichlorid (ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 99 Anm. 3).

Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und verdünnten Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, ANTROPP, *M.* **52**, 303. 2-Chlor-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit 2-Chlor-phenol, Natriummethylat-Lösung und wenig Kupferpulver und folgenden Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4-Chlor-xanthon; reagiert analog mit 3-Chlor-phenol unter Bildung von 1-Chlor-xanthon, mit 4-Chlor-phenol unter Bildung von 2-Chlor-xanthon, sowie mit Bromphenolen und Nitrophenolen (DHAR, *Soc.* **117**, 1067, 1068). Liefert mit 2.5-Dichlor-phenol in methylalkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von Kupferpulver bei 170° 2′.5′-Dichlor-diphenyläther-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 1059) (ECKERT, ENDLER, *J. pr.* [2] **104**, 95). Einw. von Kupfer(I)-rhodanid s. o.

Die zu N-Phenyl-anthranilsäure führende Umsetzung mit Anilin (vgl. H **9**, 335; **14**, 327) läßt sich auch durch Erhitzen mit Anilin in Gegenwart von Chrompulver bewirken (CHAKRABARTY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 513; *C.* **1929** I, 501). Analog Anilin setzt sich auch o-Phenylendiamin mit 2-Chlor-benzoesäure in Gegenwart von Kupfer in siedender wäßriger Lösung zu N.N′-o-Phenylen-dianthranilsäure um (CLEMO, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **125**, 1780). Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit dem Kaliumsalz des N-Phenyl-glycins, Kaliumcarbonat, Kupferpulver und Wasser auf 130—160° N-Phenyl-N-[2-carboxy-phenyl]-glycin (Syst. Nr. 1899) (FREUND, SCHWARZ, *B.* **56**, 1829). Einw. von Piperidin s. oben. 2-Chlor-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit 2-Amino-pyridin, Kaliumcarbonat und Kupferpulver auf 190—195° „2.3-Dihydro-benzchinazolon-(4)" (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3571) (SEIDE, *A.* **440**, 316; vgl. RÄTH, *A.* **486** [1931], 284; BOSE, SEN, *Soc.* **1931**, 2840; SEIDE, TSCHELINZEW, *Ž. obšč. Chim.* **7**, 2314; *C.* **1938** I, 601; SPÄTH, KUFFNER, *B.* **71** [1938], 1658).

```
        CO — N — CH = CH
  C6H4     |        |
        N == C — CH = CH
```

Wird von Kaninchen und Hunden nach Eingabe in den Magen zum größeren Teil unverändert im Harn ausgeschieden (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 556). Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 379.

Bestimmung neben 3- und 4-Chlor-benzoesäure durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze: HOPE, RILEY, *Soc.* **121**, 2525.

Hydroxylaminsalz $C_7H_5O_2Cl + NH_2 \cdot OH$. Krystalle (aus Benzol). F: 104,5° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 111.

2-Chlor-benzoesäure-methylester, Methyl-[2-chlor-benzoat] $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 336). Geschwindigkeit der Verseifung durch Kaliumhydroxyd in Methanol-Wasser-Gemischen bei 30°: JONES, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **123**, 2697; durch Lithiumhydroxyd, Bariumhydroxyd und Tetramethylammoniumhydroxyd in Methanol-Wasser-Gemischen: J., McC., Sc., *Soc.* **125**, 2593.

2-Chlor-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[2-chlor-benzoat] $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 336; E I 138). $D_4^{15,4}$: 1,1942; $n_\alpha^{15,4}$: 1,5204; $n_D^{15,4}$: 1,5247; $n_\beta^{15,4}$: 1,5369; $n_\gamma^{15,4}$: 1,5471 (v. AUWERS, *A.* **422**, 166). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 70%igen und 95%igen Alkohol bei 30°: BLAKEY, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **1926**, 2867; durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* **464**, 287; durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 15°: McC., Sc., SETTLE, *Soc.* **121**, 2314; bei 30°: CASHMORE, McC., Sc., *Soc.* **121**, 249. Liefert beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther bei 50° 2.2′-Dichlor-benzpinakon (E II **6**, 1035) und 2-Chlor-triphenylcarbinol (HATT, *Soc.* **1929**, 1628).

2-Chlor-benzoesäure-[d-octyl-(2)-ester] $C_{15}H_{21}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoylchlorid und rechtsdrehendem Octanol-(2) in Pyridin (RULE, Mitarb., *Soc.* **1928**, 183). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 180°. D_4^{20}: 1,0473; D_4^{39}: 1,0319; D_4^{63}: 1,0134; D_4^{85}: 0,9960.

$\alpha_D^{19,7}$: +18,36° (unverdünnt; l = 1 dm). Rotationsdispersion zwischen 19,7° und 95,6° und 435,8 und 589,3 mμ: R., Mitarb.

2-Chlor-benzoesäure-p-tolylester $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Gibt beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° 2'-Chlor-6-oxy-3-methyl-benzophenon (E II 8, 199) (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 86).

2-Chlor-benzoesäure-[α-brom-benzylester], Phenylbrommethyl-o-chlor-benzoat $C_{14}H_{10}O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoylbromid und Benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 654). — Krystalle (aus Petroläther). F: 62—63°.

[2-Chlor-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CO)_2O$ (E I 138). *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit Phosphorpentoxyd in Toluol (RULE, PATERSON, *Soc.* **125**, 2161). Beim Kochen von 2 Mol Natrium-2-chlor-benzoat mit 1 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 607). — F: 79,6° (R., P.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin (R., P.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol und mit Cetylalkohol in Benzol bei 60°: R., P.

2-Chlor-benzoylchlorid $C_7H_4OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot COCl$ (H 336; E I 139). *B.* Beim Erhitzen von o-Toluolsulfochlorid mit Thionylchlorid auf 240°, neben anderen Produkten (POLLAK, RUDICH, *M.* **43**, 217). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Benzoylchlorid mit Chlor bei 35° in Gegenwart von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid (HOPE, RILEY, *Soc.* **121**, 2515). — *Darst.* Durch Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit 10 Tln. Thionylchlorid (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 557). — Kp_9: 87° (N., M., SH.); Siedepunkte zwischen 11 mm (101,5°) und 26,5 mm (122°): H., RI. — Liefert bei der Hydrierung in Toluol bei 150—155° in Gegenwart von Palladium-Kieselgur und geschwefeltem Chinolin 2-Chlor-benzaldehyd (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 436). Beim Erhitzen mit PCl_5 unter Druck auf 200° entsteht 2-Chlor-benzotrichlorid (ANSCHÜTZ, *A.* **454**, 99). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 525. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* **130**, 665.

2-Chlor-benzoylbromid $C_7H_4OClBr = C_6H_4Cl \cdot COBr$. *B.* Durch Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit 1 Mol Phosphorpentabromid oder besser von Natrium-2-chlor-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 608, 610). — Kp_{37}: 143—145°.

2-Chlor-benzaminoessigsäure, 2-Chlor-hippursäure $C_9H_8O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 336). *B.* Beim Schütteln von Glycin mit 2-Chlor-benzoylchlorid und Natronlauge (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 557). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 176°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther.

[2-Chlor-benzoyl]-l(—)-asparagin $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln eines Gemisches von l(—)-Asparagin (E II 4, 896) und 2-Chlor-benzoylchlorid mit Natronlauge (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] **7**, 928). — Schuppen. F: 171° (Zers.). $[M]_D^{20}$: +20,5°.

2-Chlor-benzonitril $C_7H_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CN$ (H 336). *B.* Beim Behandeln von Salicylsäurenitril mit PCl_5 (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 173). Durch Umsetzung von diazotiertem 2-Chlor-anilin mit Kalium-nickel(II)-cyanid (KORCZYŃSKI, FANDRICH, *C. r.* **183**, 422). — F: 43—44° (K., F.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig-Schwefelsäure 2-Chlor-benzylamin; bei Anwendung von Natriumacetat statt Schwefelsäure erhält man Benzylamin (ROSENMUND, PFANKUCH, *B.* **56**, 2261). Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) erhält man 6-Chlor-3-nitro-benzonitril (S. 276) (BORSCHE, *B.* **54**, 664; BAUDET, *R.* **43**, 708). Reagiert nicht mit Resorcin und Phloroglucin (im Gegensatz zu 3- und 4-Chlor-benzonitril) (ORITO, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **18**, 121; *C.* **1929** II, 1158). Läßt sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösungen in siedendem Alkohol oder Methanol nicht verestern (PF., E., A.).

2-Chlor-benzhydroximsäure-chlorid $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CCl{:}N \cdot OH$ (H 337). *B.* Aus 2-Chlor-benzaldoxim und überschüssigem Nitrosylchlorid in Äther unter Kühlung (RHEINBOLDT, *A.* **451**, 168). — Krystalle (aus Ligroin). F: 56°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

2-Chlor-benzoylhydrazin, 2-Chlor-benzhydrazid $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoesäure-äthylester durch Kochen mit Hydrazinhydrat (KALB, GROSS, *B.* **59**, 732). — Nadeln (aus Äther). F: 109—110°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser, ziemlich leicht in Äther. — Liefert beim Behandeln mit 2,4 Mol Kaliumferricyanid und überschüssigem Ammoniak bei 28° 2-Chlor-benzaldehyd.

3-Chlor-benzoesäure, m-Chlor-benzoesäure $C_7H_5O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ (H 337; E I 139). *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-toluol mit Luft unter Druck auf 260° (SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 325; *C.* **1921** I, 537).

F: 154,25° (ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* **48**, 1286), 154,5° (SIDGWICK, *Soc.* **117**, 403; SI., EWBANK, *Soc.* **119**, 981). Molekularwärme von fester 3-Chlor-benzoesäure zwischen 25° (39,1 cal) und dem Schmelzpunkt (53,9 cal) und von flüssiger 3-Chlor-benzoesäure zwischen dem Schmelzpunkt (64,9 cal) und 205°: A., L., J. Schmelzwärme: 5700 cal/Mol (A., L., J.). Löslichkeit in Wasser bei 100°: 0,5 g in 100 g Lösung (SI.). Löslichkeitsdiagramm der Systeme mit Benzol und Heptan: SI., E., *Soc.* **119**, 984, 988. Tripelpunkt des Systems mit Wasser: 123,8° (SI.). Verteilung zwischen Wasser und Toluol und zwischen Wasser und Chloroform: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* **33**, 1958, 1970. Thermische Analyse der binären Systeme mit 2-Chlor-benzoesäure (Eutektikum bei 108,7° und 46% 3-Chlor-benzoesäure) und mit 4-Chlor-benzoesäure (Eutektikum bei 140° und 79% 3-Chlor-benzoesäure): JOHNSTON, JONES, *J. phys. Chem.* **32**, 599; mit 2.5-Dichlor-benzoesäure: HOPE, RILEY, *Soc.* **123**, 2472. Thermische Analyse der ternären Systeme mit Benzoesäure und 2-Chlor-benzoesäure: H., R., *Soc.* **121**, 2521; mit 2- und 4-Chlor-benzoesäure: JOHNSTON, JONES; vgl. a. H., R., *Soc.* **121**, 2521. Zusammensetzung des Dampfes der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt: SIDGWICK, *Soc.* **117**, 404. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig 3-Chlor-benzoesäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung rasch abklingendes blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 1503. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 18° (aus EMK-Messungen): KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 41. Relative Acidität in Benzol: BRÖNSTED, *B.* **61**, 2062.

3-Chlor-benzoesäure geht beim Schütteln mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in alkal. Lösung in Benzoesäure über; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* **54**, 2257. Geschwindigkeit der Nitrierung durch Salpetersäure bei —30 und 0°: SCHEFFER, BRANDSMA, *R.* **45**, 531. Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und verdünnten Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, ANTROPP, *M.* **52**, 307. — Wird von Kaninchen und Hunden nach peroraler Verabreichung zum größeren Teil unverändert im Harn ausgeschieden (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 557). Hemmt die Wirkung von Kartoffel-Tyrosinase (LANDSTEINER, VAN DER SCHEER, *C.* **1929** I, 2543). Über physiologisches Verhalten vgl. ferner H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 379. — Bestimmung neben 2- und 4-Chlor-benzoesäure durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze: HOPE, RILEY, *Soc.* **121**, 2525.

Hydroxylaminsalz $C_7H_5O_2Cl + NH_2 \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 144° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 111.

Äthylester, Äthyl-[3-chlor-benzoat] $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 338; E I 139). Kp_{20-21}: 130—130,5° (KINDLER, *A.* **450**, 17). $D_4^{15,4}$: 1,1859; $n_\alpha^{15,4}$: 1,5180; $n_D^{15,4}$: 1,5223; $n_\beta^{15,4}$: 1,5345; $n_\gamma^{15,4}$: 1,5450 (v. AUWERS, *A.* **422**, 166). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 70%igen und 95%igen Alkohol bei 30°: BLAKEY, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **1926**, 2867; durch 0,02n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* **450**, 17; *Ar.* **1929**, 544.

d-Octyl-(2)-ester $C_{15}H_{21}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-benzoylchlorid und rechtsdrehendem Octanol-(2) in Pyridin (RULE, Mitarb., *Soc.* **1928**, 183). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 175°. D_4^{20}: 1,0425; D_4^{39}: 1,0272; D_4^{63}: 1,0087; D_4^{85}: 0,9912. α_D^{20}: +35,87° (unverdünnt; l = 1 dm). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 20° und 94,3° und 435,8 und 589,3 mμ: R., Mitarb.

[3-Chlor-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CO)_2O$ (E I 139). *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-benzoesäure mit Phosphorpentoxyd in Toluol (RULE, PATERSON, *Soc.* **125**, 2161). — Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther), Blättchen (aus Benzol oder Toluol). F: 95,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Cetylalkohol in Benzol bei 60°: R., P.

3-Chlor-benzoylchlorid $C_7H_4OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot COCl$ (H 338; E I 139). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Benzoylchlorid mit Chlor bei 35° in Gegenwart von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid (HOPE, RILEY, *Soc.* **121**, 2515). — Siedepunkte zwischen 10 mm (94,5°) und 26 mm (117,5°): H., R.; Kp_{15}: 110° (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 558). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 524. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* **130**, 665.

3-Chlor-benzoylbromid $C_7H_4OClBr = C_6H_4Cl \cdot COBr$. *B.* Durch Kochen von Natrium-3-chlor-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 608). — Kp_{40}: 143—147°.

3-Chlor-benzaminoessigsäure, 3-Chlor-hippursäure $C_9H_8O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 339). *B.* Beim Schütteln von Glycin mit 3-Chlor-benzoylchlorid und Natronlauge

(Novello, Miriam, Sherwin, *J. biol. Chem.* **67**, 558). — Nadeln (aus Wasser). F: 143—144°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Pyridin, unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Petroläther.

3-Chlor-benzonitril $C_7H_4NCl = C_6H_4Cl\cdot CN$ (H 339). *B.* Aus diazotiertem 3-Chlor-anilin durch Einw. von Kaliumcyanid und Nickel(II)-cyanid (Korczynski, Fandrich, *C. r.* **183**, 422). — F: 40,5°.

4-Chlor-benzoesäure, p-Chlor-benzoesäure $C_7H_5O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO_2H$ (H 340; E I 140). *B.* Aus 4-Chlor-toluol beim Erhitzen mit Luft unter Druck auf 260° in Gegenwart von Sodalösung (Schrader, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 325; *C.* **1921** I, 537), bei der elektrolytischen Oxydation an Platin-Elektroden in Eisessig + verd. Salpetersäure (Dunbrook, Lowy, *Trans. am. electroch. Soc.* **45**, 89; *C.* **1924** II, 2838) oder an Bleielektroden bei niedriger Stromdichte in verd. Schwefelsäure oder Aceton + verd. Schwefelsäure bei ca. 12° oder in verd. Sodalösung bei 60° (Fichter, Adler, *Helv.* **9**, 281, 282) sowie bei 40-tägiger Einw. von Stickstofftetroxyd (Schaarschmidt, Smolla, *B.* **57**, 39). Geringe Mengen entstehen auch aus 4-Chlor-toluol bei 2-jährigem Belichten einer wäßr. Suspension in Gegenwart einer Spur Jod (Silberrad, *Soc.* **125**, 2197). Beim Erhitzen von 4.ω.ω-Trichlor-toluol mit Wasser im Rohr auf 200° (Pollak, Rudich, *M.* **43**, 216). Das Kupfer(II)-salz entsteht bei der Einw. einer Lösung von 4-Chlor-benzaldehyd in Toluol auf Kupfer an der Luft bei 80° (Bernoulli, Schaaf, *Helv.* **5**, 729). 4-Chlorbenzoesäure entsteht neben anderen Produkten bei der Umsetzung von 4-Chlor-acetophenon-Dampf mit gasförmigem Nitrosylchlorid (Rheinboldt, Schmitz-Dumont, *A.* **444**, 129). Aus 4-Chlor-ω-oximino-acetophenon beim Erhitzen über den Schmelzpunkt und beim Behandeln mit Acetanhydrid oder Thionylchlorid und Zersetzen der Reaktionsprodukte mit Wasser (Borsche, *B.* **62**, 1365). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Chlorbenzol mit Bromnitromethan in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Mineralsäure (Sherrill, *Am. Soc.* **46**, 2756). Aus Benzoesäure-diazoniumchlorid-(4) bei der Einw. von ultraviolettem Licht, neben 4-Oxy-benzoesäure (Seyewetz, Mounier, *C. r.* **186**, 955; *Bl.* [4] **43**, 838) und bei der Umsetzung mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung (Brydówna, *Roczniki Chem.* **7**, 440; *C.* **1928** I, 2820). Tritt im Harn von Hunden nach subcutaner Injektion von 4-Chlor-benzylcyanid auf (Adeline, Cerecedo, Sherwin, *J. biol. Chem.* **70**, 463).

Physikalische Eigenschaften. F: 239,7° (Andrews, Lynn, Johnston, *Am. Soc.* **48**, 1286), 241,5° (Sidgwick, Ewbank, *Soc.* **119**, 981). Molekularwärme von fester 4-Chlor-benzoesäure zwischen 25° (40,1 cal) und dem Schmelzpunkt (58,8 cal) und von flüssiger 4-Chlor-benzoesäure zwischen dem Schmelzpunkt (85,7 cal) und 265°: A., L., J., *Am. Soc.* **48**, 1286. Schmelzwärme: 7710 cal/Mol (A., L., J.). Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Wasser bei 18°: 0,07, bei 25°: 0,08, bei 38°: 0,13, bei 50°: 0,30; in absol. Alkohol bei 20°: 31,3 (v. d. Heide, Föllen, *Z. Unters. Lebensm.* **53** [1927], 493, 494); in Wasser bei 100°: 0,11 (Sidgwick, *Soc.* **117**, 403); Löslichkeit in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 15°: v. d. H., F. Löslichkeitsdiagramm der binären Systeme mit Benzol und Heptan: Si., Ewbank, *Soc.* **119**, 984, 988. Verteilung zwischen Wasser und Toluol und zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: Smith, White, *J. phys. Chem.* **33**, 1958, 1970. Flockende Wirkung des 4-Chlor-benzoat-Ions auf kolloidale $Fe(OH)_3$-Lösung: Herrmann, *Helv.* **9**, 786. Thermische Analyse der binären Systeme mit 2-Chlor-benzoesäure (Eutektikum bei 131,8° und 15,2% 4-Chlor-benzoesäure): Johnston, Jones, *J. phys. Chem.* **32**, 599; mit 3-Chlor-benzoesäure (Eutektikum bei 140,0° und 20,8% 4-Chlor-benzoesäure): J., J. Thermische Analyse des ternären Systems mit 2- und 3-Chlor-benzoesäure: J., J.; vgl. a. Hope, Riley, *Soc.* **121**, 2521. Zusammensetzung und Druck des Dampfes einer gesättigten wäßrigen Lösung bei 100°: Si., *Soc.* **117**, 404. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 30°: Hunt, Briscoe, *J. phys. Chem.* **33**, 1503. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: Ulich, *Fortsch. Ch. Phys.* **18**, 605. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 18° (aus EMK-Messungen): Kuhn, Wassermann, *Helv.* **11**, 41.

Chemisches und biochemisches Verhalten. 4-Chlor-benzoesäure liefert bei der elektrolytischen Oxydation in Eisessig + verd. Schwefelsäure an einer Platinanode bei 60—70° 4-Chlor-2-oxybenzoesäure (Fichter, Adler, *Helv.* **9**, 283). Bei der Elektrolyse in 1n-Sodalösung an einer Bleidioxyd-Anode ohne Diaphragma entsteht Benzoesäure (F., A.). Gibt beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in alkal. Lösung Benzoesäure; Geschwindigkeit dieser Reaktion: Kelber, *B.* **54**, 2257. 4-Chlor-benzoesäure gibt beim Kochen mit 35%iger Kalilauge in Gegenwart von Kupfer(II)-salzen 4-Oxy-benzoesäure, Phenol und andere Produkte; die Reaktion wird durch ultraviolettes Licht beschleunigt (Rosenmund, Luxat, Tiedemann, *B.* **56**, 1950); Geschwindigkeit der Abspaltung von Chlor bei 104—105° im ultravioletten Licht in Gegenwart und Abwesenheit von Kupfer(II)-salz: R., L., T., *B.* **56**, 1954. Abspaltung von Chlor durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei Temperaturen zwischen 100° und 170°: Davies, Wood, *Soc.* **1928**, 1128. Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und verdünnten Alkohol in Gegenwart

von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, ANTROPP, *M.* **52**, 310. Beim Kochen einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes mit Kaliumcyanid und Kupfer(I)-cyanid in Wasserstoff-Atmosphäre unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erhält man Terephthalsäure (R., L., T., *B.* **56**, 1955).

4-Chlor-benzoesäure wird von Kaninchen nach Eingabe in den Magen zum größeren Teil unverändert ausgeschieden, vom Hund teils unverändert ausgeschieden, teils in 4-Chlor-hippursäure übergeführt (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 558; ADELINE, CERECEDO, SH., *J. biol. Chem.* **70**, 463). Hemmt die Wirkung von Kartoffeltyrosinase (LANDSTEINER, VAN DER SCHEER, *C.* **1929** I, 2543). Über bactericide Wirkung von 4-Chlor-benzoesäure und Anwendung des Natriumsalzes als Konservierungsmittel (Mikrobin) vgl. NEISSER, TILLMANS, *C.* **1926** II, 2504; H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 379, 380. Physiologische Wirkung: SCHÜBEL, MANGER, *Ar. Pth.* **146** [1929], 223.

Analytisches. 4-Chlor-benzoesäure gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 130° bis 140° und Behandeln der ammoniakalischen Lösung des Reaktionsprodukts mit farbloser Natriumsulfid-Lösung eine braunrote Färbung, die sich beim Aufkochen vertieft (Unterscheidung von Benzoesäure, bei der die Färbung beim Kochen verschwindet) (V. D. HEIDE, FÖLLEN, *Z. Unters. Lebensm.* **53**, 488; *C.* **1927** II, 1767; vgl. dagegen WEISS, *Z. Unters. Lebensm.* **67** [1934], 84). Weitere Nachweisreaktionen: V. D. H., F. Zur Bestimmung dampft man die alkal. Lösung mit Natriumperoxyd ein, erhitzt zu schwacher Glut und bestimmt das abgespaltene Chlor gravimetrisch als Silberchlorid (V. D. H., F.). Bestimmung neben 2- und 3-Chlor-benzoesäure durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze: HOPE, RILEY, *Soc.* **121**, 2525. Über Nachweis und Bestimmung von 4-Chlor-benzoesäure in Lebensmitteln und in pharmazeutischen Präparaten vgl. ferner A. BÖMER, O. WINDHAUSEN in A. BÖMER, O. JUCKENACK, J. TILLMANS, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II, 2. Teil [Berlin 1935], S. 1133, 1153; A. BEYTHIEN, ebenda, Bd. V [1938], S. 651; C. GRIEBEL, ebenda, Bd. IX [1942], S. 238, 297.

Salze der 4-Chlor-benzoesäure $C_7H_5O_2Cl + NH_2 \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 130° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. — $NaC_7H_4O_2Cl$ (H 340; E I 140). In 100 g Wasser lösen sich bei 18° 38,46 g (V. D. HEIDE, FÖLLEN, *Z. Unters. Lebensm.* **53**, 495; *C.* **1927** II, 1767). Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 111. — $KC_7H_4O_2Cl$ (vgl. E I 140). Schuppen. Löslich in Wasser (FICHTER, ADLER, *Helv.* **9**, 284). — $Cu(C_7H_4O_2Cl)_2 + 2H_2O$. Blättchen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 1,93 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 379). — $AgC_7H_4O_2Cl$ (H 340). Blättchen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 1,1 g wasserfreies Salz (E., PF.). — $Ca(C_7H_4O_2Cl)_2 + 3H_2O$ (H 340). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 7,37 g wasserfreies Salz (E., PF.). — $Sr(C_7H_4O_2Cl)_2 + 4H_2O$. Krystalle. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 13,42 g wasserfreies Salz (E., PF.). — $Ba(C_7H_4O_2Cl)_2 + H_2O$ (vgl. H 340). Blättchen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 1,1 g wasserfreies Salz (E., PF.). — $Zn(C_7H_4O_2Cl)_2 + 2H_2O$. Krystalle. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 6,49 g wasserfreies Salz (E., PF.). — $Cd(C_7H_4O_2Cl)_2 + 2H_2O$. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 7,79 g wasserfreies Salz (E., PF.). — $Pb(C_7H_4O_2Cl)_2 + 2H_2O$. Blättchen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,78 g wasserfreies Salz (E., PF.). — $Mn(C_7H_4O_2Cl)_2 + 2H_2O$. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 11,58 g wasserfreies Salz (E., PF.). — $Co(C_7H_4O_2Cl)_2 + 4H_2O$. Niederschlag. Färbt sich beim Entwässern hellviolett. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 17,20 g wasserfreies Salz (E., PF.). — $Ni(C_7H_4O_2Cl)_2 + 4H_2O$. Niederschlag. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 6,60 g wasserfreies Salz (E., PF.).

4-Chlor-benzoesäure-methylester, Methyl-[4-chlor-benzoat] $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 340). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von 4-Chlor-benzonitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 173). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Alkohol und durch wäßrig-alkoholische Salzsäure bei 80,2°: BERGER, *R.* **43**, 170, 173; durch wäßrig-methylalkoholische Kalilauge (30—90% Methanol) bei 30°: JONES, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **123**, 2697.

4-Chlor-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[4-chlor-benzoat] $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 340; E I 140). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von 4-Chlor-benzonitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 174). — Kp_{16}: 121—122° (KINDLER, *A.* **450**, 16). D_4^{14}: 1,1873; n_α^{14}: 1,5225; n_D^{14}: 1,5270; n_β^{14}: 1,5401; n_γ^{14}: 1,5515 (V. AUWERS, *A.* **422**, 166). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 70%igen und 95%igen Alkohol bei 30°: BLAKEY, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **1926**, 2867; durch 0,02 n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* **450**, 16; *Ar.* **1929**, 544; durch wäßrig-alkoholische Kalilauge von verschiedenem Alkoholgehalt bei 15°: MCC., SC., SETTLE, *Soc.* **121**, 2313; bei 30°: CASHMORE, MCC., SC., *Soc.* **121**, 250; durch Bariumhydroxyd in wäßr. Alkohol: C., MCC., SC., *Soc.* **123**, 199.

4-Chlor-benzoesäure-[l-octyl-(2)]-ester [1]) $C_{15}H_{21}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Kp_{12}: 177—178° (RULE, Mitarb., *Soc.* **1928**, 183). $D_4^{20,7}$: 1,0403; D_4^{39}: 1,0257; D_4^{63}: 1,0074; D_4^{85}:

[1]) Auf S. 183 des Originals als d-β-Octyl-p-chlorbenzoat bezeichnet.

0,9902. $\alpha_D^{20,5}$: —40,10° (l = 1 dm). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 20,5° und 95,3° und 435,8 bis 589,3 mμ: R., Mitarb., *Soc.* **1928**, 184, 185).

[l-α-Fenchyl]-[4-chlor-benzoat] $C_{17}H_{21}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 73—74° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1477).

4-Chlor-benzoesäure-chlormethylester $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoylchlorid und Paraformaldehyd auf dem Wasserbad (ULICH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 664). — Kp_{20}: 163—165°.

4-Chlor-benzoesäure-[α-brom-benzylester], Phenylbrommethyl-p-chlor-benzoat $C_{14}H_{10}O_2ClBr = C_6H_4Cl\cdot CO_2\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoylbromid und 1 Mol Benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 110—111°.

[4-Chlor-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3Cl_2 = (C_6H_4Cl\cdot CO)_2O$ (E I 140). *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-benzoylchlorid mit dem Natriumsalz der 4-Chlor-benzoesäure (RULE, PATERSON, *Soc.* **125**, 2161). — *Darst.* Man erwärmt 17,5 g 4-Chlor-benzoylchlorid mit 50 cm³ (nicht besonders getrocknetem) Pyridin in lose verschlossener Flasche 5 Min. auf dem Wasserbad, gießt auf 100 g Eis und 50 cm³ Salzsäure (D: 1,18) und wäscht den Niederschlag erst mit 15 cm³ Methanol, dann mit 15 cm³ Benzol; Ausbeute nach Krystallisation aus 250 cm³ Benzol 90% der Theorie (ALLEN, Mitarb., *Org. Synth.* **26** [1946], 1). — Blättchen (aus Benzol). F: 194,8° (R., P.), 192—193° (A., Mitarb.). Bei 30° lösen 100 cm³ Benzol 0,76 g; sehr schwer löslich in Petroläther, leichter in Chloroform (R., P.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Cetylalkohol in Benzol bei 60°: R., P.

Bis-[4-chlor-benzoyl]-peroxyd, 4.4'-Dichlor-dibenzoylperoxyd $C_{14}H_8O_4Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot O\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Bei der Einw. von 4-Chlor-benzoylchlorid in Aceton auf eine Mischung von 5%igem Wasserstoffperoxyd und 25%iger Natronlauge unterhalb 6° (GELISSEN, HERMANS, *B.* **58**, 292) oder auf eine Lösung von Natriumperoxyd in Eiswasser (FICHTER, ADLER, *Helv.* **9**, 284). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 142° (Zers.) (F., A.). — Gegen Stoß und Reiben empfindlicher als Dibenzoylperoxyd (G., H.). Liefert bei der Explosion in einer Stahlbombe bei 180° 4.4'-Dichlor-diphenyl, wenig 4-Chlor-benzoesäure, Kohlendioxyd und andere Produkte (F., A., *Helv.* **9**, 285). Bei längerem Kochen mit Benzol erhält man 4-Chlor-benzoesäure, 4-Chlor-diphenyl und harzige Produkte (G., H., *B.* **58**, 292). Gibt beim Kochen mit Tetrachlorkohlenstoff nicht näher beschriebene 4-Chlor-2-trichlormethyl-benzoesäure (G., D.R.P. 480362; *C.* **1929** II, 2831; *Frdl.* **16**, 374).

4-Chlor-benzoylchlorid $C_7H_4OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot COCl$ (H 341; E I 140). *B.* Neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlor in Benzoylchlorid bei 35° in Gegenwart von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid (HOPE, RILEY, *Soc.* **121**, 2515). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfochlorid mit Thionylchlorid auf 240° (POLLAK, RUDICH, *M.* **43**, 216). — *Darst.* durch Erwärmen von 4-Chlor-benzoesäure mit einer Mischung von Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid: GASTALDI, *G.* **51** II, 301 Anm. 1; durch Kochen von Natrium-4-chlor-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol: ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 606. — F: 14—15° (ALLEN, Mitarb., *Org. Synth.* **26** [1946], 2). Siedepunkte zwischen 10,5 (97,5°) und 27,5 mm (119°): H., R., *Soc.* **121**, 2513; Kp_{22}: 119—120° (A., Mitarb.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 50%iges wäßriges Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 524. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* **130**, 665; mit Isopropylalkohol bei 25°: N., GREGORY, *Am. Soc.* **50**, 1814.

4-Chlor-benzoylbromid $C_7H_4OClBr = C_6H_4Cl\cdot COBr$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Chlor-benzoesäure durch Kochen mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 608). — Kp_{27}: 141—143°.

4-Chlor-benzamid $C_7H_6ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH_2$ (H 341). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° bei hoher Stromdichte 4-Chlor-benzylamin (KINDLER, *Ar.* **1927**, 402).

4-Chlor-benzaminoessigsäure, 4-Chlor-hippursäure $C_9H_8O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 341). *B.* Findet sich im Harn von Hunden nach Verfütterung von 4-Chlor-benzoesäure (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 558; ADELINE, CERECEDO, SH., *J. biol. Chem.* **70**, 463). Beim Behandeln von Glycin mit 4-Chlor-benzoylchlorid und Natronlauge (N., M., SH., *J. biol. Chem.* **67**, 559). — Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Alkohol, Essigester und heißem Wasser.

[4-Chlor-benzoyl]-glycyl-dl-leucin $C_{15}H_{19}O_4N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Glycyl-dl-leucin und 4-Chlor-benzoylchlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 219; *C.* **1929** I, 2319). — F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch

1 n-Natronlauge bei 37°: A., R., SCH., *Fermentf.* **10**, 226. — Wird durch Erepsin nicht gespalten; Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin-Kinase: A., R., SCH., *Fermentf.* **10**, 229, 231.

[4-Chlor-benzoyl]-l(—)-asparagin $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln eines Gemisches aus l(—)-Asparagin (E II 4, 896), 4-Chlor-benzoylchlorid und Natronlauge (BERLINGOZZI, *R.A.L.* [6] **7**, 928). — Nadeln. F: 181° (Zers.). $[M]_D^{20}$: +41,2°.

4-Chlor-benzonitril $C_7H_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CN$ (H 341; E I 140). *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 4-Chlor-β-benzaldoxim in kalter 2n-Natronlauge (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **123**, 1198). Durch Erwärmen von 4-Chlor-benzamid mit Thionylchlorid in Xylol (KINDLER, *A.* **450**, 12). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter Druck in Dekalin bei 160° 4-Chlor-benzylamin und 4.4′-Dichlor-dibenzylamin (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 266). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende methylalkoholische oder alkoholische Lösungen erhält man 4-Chlor-benzoesäuremethylester bzw. 4-Chlor-benzoesäureäthylester (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 173). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 5° 4-Chlor-3-nitro-benzonitril (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1927**, 1118). Geschwindigkeit der Addition von Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° und 1,75 Atm.: KINDLER, *A.* **450**, 12. — Wird im Organismus von Hunden und Kaninchen nach subcutaner Injektion fast vollständig zersetzt (ADELINE, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **70**, 466).

O-[4-Chlor-benzoyl]-carbhydroxamsäure-äthylester, N-[4-Chlor-benzoyloxy]-urethan $C_{10}H_{10}O_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Carbhydroxamsäureäthylesters und 4-Chlor-benzoylchlorid in Äther (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 424, 426). — Krystalle (aus Äther oder Ligroin). F: 75—76°. — $AgC_{10}H_9O_4NCl$. In feuchtem Zustand gelb, nach dem Trocknen farblos. F: ca. 210°. Schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Ligroin. Ziemlich unbeständig.

O-[4-Chlor-benzoyl]-carbhydroxamsäure-propylester $C_{11}H_{12}O_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 426). — Krystalle (aus Ligroin). F: 38°. — $AgC_{11}H_{11}O_4NCl$. In feuchtem Zustand gelb, nach dem Trocknen farblos. Schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Ligroin. Ziemlich unbeständig.

N-Äthyl-O-[4-chlor-benzoyl]-carbhydroxamsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des O-[4-Chlor-benzoyl]-carbhydroxamsäure-äthylesters und Äthyljodid in Äther, Ligroin oder Chloroform unter Lichtausschluß (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 426). — Ist nicht näher beschrieben.

N-Äthyl-O-[4-chlor-benzoyl]-carbhydroxamsäure-propylester $C_{13}H_{16}O_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 426). — Ist nicht näher beschrieben.

4-Chlor-benznitrolsäure $C_7H_5O_3N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-α-benzaldoxim mit 0,5 Mol Stickstofftetroxyd in Äther unter Kühlung (RUGGERI, *G.* **53**, 694). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 78—79° (Zers.). Löslich in kaltem Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in kaltem Benzol und heißem Ligroin. Löst sich in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen mit intensiv roter Farbe. — Beim Behandeln mit Alkalicarbonat-Lösungen und beim Erhitzen mit einigen organischen Lösungsmitteln erhält man 3.5-Bis-[4-chlor-phenyl]-1.2.4-oxdiazol und 3.4-Bis-[4-chlor-phenyl]-furoxan (Syst. Nr. 4496).

4-Chlor-benznitrolsäure-benzoat $C_{14}H_9O_4N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NO_2$. *B.* Beim Schütteln von 4-Chlor-benznitrolsäure in Äther mit Benzoylchlorid und Natronlauge (RUGGERI, *G.* **53**, 695). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Löslich in kaltem Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und Ligroin.

N-Benzoyl-N′-[4-chlor-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylhydrazin und 4-Chlor-benzoylchlorid in Natronlauge (GILBERT, *Am. Soc.* **49**, 290). — Krystalle (aus Alkohol). F: 222—223° (unkorr.). — Liefert beim Erhitzen auf 410° Anilin und 4-Chlor-anilin.

2.3-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2$, Formel I (H 342). F: 168,3° (korr.) (HOPE, RILEY, *Soc.* **123**, 2478). Thermische Analyse des binären Systems mit 2.5-Dichlor-benzoesäure: H., R., *Soc.* **123**, 2473, 2479.

Äthylester $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Verseifung mit 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **1926**, 2867.

2.4-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2$, Formel II (H 342; E I 141). *B.* In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von 2.4-Dichlor-toluol in verd. Schwefelsäure an einer Bleidioxyd-Anode (FICHTER, ADLER, *Helv.* **9**, 286). — *Darst.* Durch Erwärmen von 2.4-Dichlor-

benzotrichlorid (vgl. E I 141) mit 4 Tln. 95%iger Schwefelsäure auf 70—80° (VILLIGER, *B.* **61**, 2598). — Wird bei der elektrolytischen Oxydation in Natriumsulfat-Lösung an einer Bleidioxyd-Anode zu Kohlendioxyd verbrannt (F., A.). Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 4.6-Dichlor-3-nitro-benzoesäure (V.). — $NaC_7H_3O_2Cl_2$ (F., A.).

Äthylester $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Verseifung mit 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **1926**, 2867.

Glycerin-α-benzoat-β-[2.4-dichlor-benzoat] $C_{17}H_{14}O_5Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_3Cl_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure auf salzsaures γ-Amino-propylenglykol-α-benzoat-β-[2.4-dichlor-benzoat] (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* **54**, 965). — Öl.

γ-Amino-propylenglykol-α-benzoat-β-[2.4-dichlor-benzoat] $C_{17}H_{15}O_4NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_3Cl_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. — Hydrochlorid $C_{17}H_{15}O_4NCl_2 + HCl$. *B.* Beim Erwärmen von γ-Benzamino-propylenglykol-α-benzoat-β-[2.4-dichlor-benzoat] mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad, Lösen in Alkohol und Versetzen mit 5n-Salzsäure (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* **54**, 964). Krystalle (aus Alkohol + Äther), Nadeln (aus Wasser). F: 170—172°. Leicht löslich in heißem Wasser.

γ-Benzamino-propylenglykol-α-benzoat-β-[2.4-dichlor-benzoat] $C_{24}H_{19}O_5NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_3Cl_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 2.4-Dichlor-benzoylchlorid auf γ-Benzamino-propylenglykol-α-benzoat in Gegenwart von Pyridin (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* **54**, 964). — F: ca. 102°.

Bis-[2.4-dichlor-benzoyl]-peroxyd, 2.4.2'.4'-Tetrachlor-dibenzoylperoxyd $C_{14}H_6O_4Cl_4 = C_6H_3Cl_2 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Beim Eintropfen einer Lösung von 2.4-Dichlor-benzoylchlorid in Aceton in eine Lösung von Natriumperoxyd in Eiswasser (FICHTER, ADLER, *Helv.* **9**, 287). — Krystalle (aus Petroläther). F: 106°. — Liefert bei vorsichtigem Erhitzen im Vakuum 2.4.2'.4'-Tetrachlor-diphenyl, wenig 2.4-Dichlor-benzoesäure, Kohlendioxyd und andere Produkte.

2.4-Dichlor-benzoylchlorid $C_7H_3OCl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot COCl$ (H 342). *B.* Durch Einw. von 1 Mol Wasserdampf auf in heißer konzentrierter Schwefelsäure gelöstes oder auf 150° erhitztes 2.4-Dichlor-benzotrichlorid (BASF, D.R.P. 331696; *C.* **1921** II, 558; *Frdl.* **13**, 272). — Kp_{30}: 152—155°.

2.4-Dichlor-benzonitril $C_7H_3NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CN$ (H 342). Kp: 215° (ADELINE, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **70**, 468). — Wird im Organismus des Hundes nach subcutaner Injektion vollständig zersetzt.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
CO_2H; 2,3-Cl	CO_2H; 2,4-Cl	CO_2H; 2,5-Cl	CO_2H; 2,6-Cl	$CO_2 \cdot C_2H_5$; 3,4-Cl	CO_2H; 3,5-Cl	CO_2H; 2,3,5-Cl	CO_2H; 3,4,5-Cl

2.5-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2$, Formel III (H 342; E I 141). *B.* Neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlor in Benzoylchlorid bei 35° in Gegenwart von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid und folgenden Verseifen (HOPE, RILEY, *Soc.* **121**, 2515, 2524). Aus diazotierter 5-Chlor-2-amino-benzoesäure nach SANDMEYER (ELLER, KLEMM, *B.* **55**, 222). — F: 154,4° (korr.) (HOPE, RILEY, *Soc.* **123**, 2479). Thermische Analyse der binären Systeme mit 3-Chlor-benzoesäure und mit 2.3-Dichlor-benzoesäure: H., R., *Soc.* **123**, 2472, 2473, 2479.

Äthylester $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 343). Geschwindigkeit der Verseifung mit 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **1926**, 2867.

2.6-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2$, Formel IV (H 343; E I 141). F: 144° (LEHMSTEDT, SCHRADER, *B.* **70** [1937], 1530; vgl. a. DAVIES, *Soc.* **119**, 873).

3.4-Dichlor-benzoesäure-äthylester $C_9H_8O_2Cl_2$, Formel V (H 344). Geschwindigkeit der Verseifung mit 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **1926**, 2867.

3.5-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2$, Formel VI (H 344; E I 141). *B.* Durch Diazotieren von 3.5-Dichlor-4-amino-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,48) und Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ unter Eiskühlung und Erwärmen der Diazolösung mit Alkohol und Kupfersulfat (ELION, *R.* **42**, 177). — F: 188°.

E I 141, Z. 10 v. u. statt „Eiswasser (FRANCHIMONT" *lies „siedende Kalilauge* (VAN DORSSEN".

Äthylester $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Verseifung mit 70%igem und 95%igem Alkohol bei 30°: BLAKEY, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **1926**, 2867.

2.3.5-Trichlor-benzoesäure $C_7H_3O_2Cl_3$, Formel VII (H 345). *B.* Durch Oxydation von 2.3.5-Trichlor-benzaldehyd mit Permanganat (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 2382).

3.4.5-Trichlor-benzoesäure $C_7H_3O_2Cl_3$, Formel VIII auf S. 229 (H 346). *B.* Durch Oxydation von 3.4.5-Trichlor-benzaldehyd mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (VAN DE BUNT, *R.* 48, 132). — F: 210—210,5°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther und siedendem Wasser.

Pentachlorbenzoesäure, Perchlorbenzoesäure $C_7HO_2Cl_5 = C_6Cl_5\cdot CO_2H$ (H 347; E I 142). *B.* Beim Kochen von 2.3.4.5.6-Pentachlor-toluol mit Salpetersäure (D: 1,42) bei Gegenwart von etwas Quecksilber (SILBERRAD, *Soc.* 127, 2684). — Prismen (aus Toluol + Petroläther). F: 199,5°. Leicht löslich in Toluol und Alkohol.

Methylester $C_8H_3O_2Cl_5 = C_6Cl_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 30-stdg. Kochen von Pentachlorbenzoylchlorid mit Methanol (KIRPAL, KUNZE, *B.* 62, 2105). — Prismen (aus Methanol). F: 97°.

Pentachlorbenzoylchlorid $C_7OCl_6 = C_6Cl_5\cdot COCl$. *B.* In geringer Menge bei stundenlangem Sieden von asymmetrischem Tetrachlorphthalylchlorid, am besten in Gegenwart von freiem Chlor (KIRPAL, KUNZE, *B.* 62, 2104). — Tafeln (aus A.). F: 87°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

c) Brom-Derivate.

2-Brom-benzoesäure, o-Brom-benzoesäure $C_7H_5O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2H$ (H 347; E I 142). *B.* und *Darst.* Durch Oxydation von 2-Brom-toluol mit Luft in Gegenwart von Zinnvanadat bei 290° (MAXTED, DUNSBY, *Soc.* 1928, 1441). Ausbeuten an 2-Brom-benzoesäure bei der Oxydation von 2-Brom-toluol mit Permanganat (H 347) unter verschiedenen Bedingungen: BIGELOW, *Am. Soc.* 44, 2015—2018. Man diazotiert Anthranilsäure (vgl. H 347), trägt die Diazolösung bei 70—80° in Kupfer(I)-bromid-Lösung ein und läßt 1 Stde. stehen; Ausbeute ca. 85% (MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* 446, 213).

Löslichkeit in Wasser bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. Die bei 25° gesättigte Lösung in absol. Alkohol ist 0,348 n (KAILAN, HEXEL, *M.* 52, 262). Flockende Wirkung des 2-Brom-benzoat-Ions auf kolloidale $Fe(OH)_3$-Lösung: HERRMANN, *Helv.* 9, 786. Verteilung zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* 33, 1967. Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] 143, 370. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung: R., SH. Adsorption an Tierkohle aus Alkohol bei Zimmertemperatur: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708. Elektrische Leitfähigkeit in Anilin in Gegenwart von Diäthylbenzylamin, α-Picolin und symm. Kollidin bei 25°: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* 110, 257. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 18° (aus EMK-Messungen): KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 42. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoaminobenzol in Anilin-Lösung und von p-Diazoaminotoluol in p-Toluidin-Lösung bei 45°: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* 110, 252; G., O., *Ph. Ch.* [A] 143, 365.

2-Brom-benzoesäure geht beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in alkal. Lösung in Benzoesäure über; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* 54, 2257. Gibt beim Erhitzen mit 2 Äquivalenten Kupferpulver auf 160° Kupfer(I)-benzoat und Kupfer(I)-bromid, beim Kochen mit Kupferpulver in Wasser Benzoesäure und geringe Mengen Diphensäure, während beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit überschüssigem Kupferpulver und etwas Wasser auf 100° unter Rühren bis 43% Diphensäure entstehen (HURTLEY, *Soc.* 1929, 1871). Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit Kupferacetat und Natriumacetat in Wasser (HURTLEY) und beim Kochen mit β-naphthalinsulfonsaurem Natrium und Kupferpulver unter wiederholtem Zusatz von Soda (ROSENMUND, HARMS, *B.* 53, 2231) Salicylsäure. Ausbeuten an 6-Brom-3-nitro-benzoesäure und 2-Brom-3-nitro-benzoesäure bei der Nitrierung (H 347) bei —30° und 0°: SCHEFFER, BRANDSMA, *R.* 45, 531. Das Natriumsalz gibt mit Na_2SO_3 in Gegenwart von Kupfersulfat in Wasser bei 120—130° Benzoesäure-sulfonsäure-(2) (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* 54, 439). Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit Kaliumrhodanid in Gegenwart von Kupferpulver in Wasser Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2′) (Syst. Nr. 1067) und reagiert analog mit Kaliumselenocyanat in Gegenwart von Kupferpulver in Wasser bei 150° (Ro., HARMS, *B.* 53, 2237, 2240). Das Kaliumsalz liefert bei längerem Erwärmen mit Trikaliumarsenit und etwas Kupferpulver in wäßr. Alkohol Benzoesäure-arsonsäure-(2) (Ro., *B.* 54, 438).

Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und wasserhaltigen Alkohol und absolutes und wasserhaltiges Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, HEXEL, *M.* 52, 262, 272. 2-Brom-benzoesäure liefert mit Resorcin in der Schmelze oder bei Gegenwart von Kupfersulfat in siedender verdünnter Natronlauge das Lacton der 2′.4′-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2514) (HURTLEY, *Soc.* 1929, 1872. 2-Brom-benzoesäure gibt mit Acetylaceton bei Gegenwart von Kupferpulver in siedender Natriumäthylat-Lösung ms-[2-Carboxy-phenyl]-acetylaceton; bei der analogen Umsetzung mit Benzoylaceton entsteht 2-Phenacyl-benzoesäure (HURTLEY, *Soc.* 1929, 1871, 1872). Gibt beim Kochen mit Malonester und Kupferacetat in Natriumäthylat-Lösung 2-Carboxy-phenylmalonsäure-diäthyl-

HO· [Strukturformel] O·CO

ester (H., *Soc.* **1929**, 1872). Einw. von Kaliumrhodanid und Kaliumselenocyanat s. S. 230. Bei der Umsetzung mit Acetessigester in Gegenwart von Kupferpulver in siedender Natriumäthylat-Lösung entsteht 2-Carboxy-phenylessigsäure-äthylester, der in geringerer Menge auch bei Anwendung von Acetondicarbonsäure-diäthylester erhalten wird (H.). 2-Brom-benzoesäure kondensiert sich mit 2-Amino-phenylarsonsäure in Gegenwart von Kaliumcarbonat und wenig Kupferpulver und Kupfer(I)-jodid in siedendem Isoamylalkohol zu Diphenylamin-carbonsäure-(2)-arsonsäure-(2′) (Syst. Nr. 2325) (WINTERSTEINER, LIEB, *B.* **61**, 1131).

Geht im Organismus des Kaninchens und des Hundes nach Eingabe in den Magen in 2-Brom-hippursäure über (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 559). Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 381.

Hydroxylaminsalz $C_7H_5O_2Br + NH_2 \cdot OH$. Krystalle (aus Chloroform). F: 99° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

2-Brom-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[2-brom-benzoat] $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 348; E I 142). Kp: 265° (KINDLER, *A.* **464**, 287); Kp_{15}: 135° (CASHMORE, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **121**, 249). $D_4^{15,4}$: 1,4438; $n_\alpha^{15,4}$: 1,5409; $n_D^{15,4}$: 1,5455; $n_\beta^{15,4}$: 1,5584; $n_\gamma^{15,4}$: 1,5694 (v. AUWERS, *A.* **422**, 166). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02 n-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* **464**, 287; durch Lithiumhydroxyd, Kaliumhydroxyd und Tetraäthylammoniumhydroxyd in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 30°: C., McC., Sc., *Soc.* **121**, 249; **123**, 205, 206. Gibt mit Phenylmagnesiumbromid bei Gegenwart von überschüssigem Magnesium in Äther bei 50° in Stickstoffatmosphäre 2-Brom-triphenylcarbinol, 2.2′-Dibrom-benzpinakon (E II 6, 1035) und andere Produkte (HATT, *Soc.* **1929**, 1627).

2-Brom-benzoesäure-[d-octyl-(2)-ester] $C_{15}H_{21}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brom-benzoylchlorid und rechtsdrehendem Octanol-(2) in Pyridin (RULE, Mitarb., *Soc.* **1928**, 183). — Flüssigkeit. Kp_9: 175°. $D_4^{24,6}$: 1,1987; $D_4^{48,8}$: 1,1764; $D_4^{64,1}$: 1,1623; $D_4^{84,6}$: 1,1435. α_D^{21}: +18,89° (unverdünnt; l = 1). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 21° und 89,5° und den Wellenlängen 435,8—670,8 mμ: R., Mitarb.

2-Brom-benzoesäure-p-tolylester $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° 2′-Brom-6-oxy-3-methyl-benzophenon (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 86).

2-Brom-benzoesäure-[α-brom-benzylester], Phenylbrommethyl-o-brom-benzoat $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Brom-benzoylbromid und Benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 80°.

2-Brom-benzoesäure-[4.α-dibrom-benzylester], p-Bromphenylbrommethyl-o-brom-benzoat $C_{14}H_9O_2Br_3 = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 2-Brom-benzoylbromid und 4-Brom-benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 102—103°.

2-Brom-benzoylchlorid $C_7H_4OClBr = C_6H_4Br \cdot COCl$ (H 348; E I 142). *B.* Beim Kochen von 2-Brom-benzoesäure mit 2,5 Mol Oxalylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 604) oder von 2-brom-benzoesaurem Natrium mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol (A., U., *Am. Soc.* **42**, 606). Beim Behandeln von 2-Brom-benzoesäure mit Thionylchlorid (MEISENHEIMER, HANSSEN, WÄCHTEROWITZ, *J. pr.* [2] **119**, 351). — Kp_{20}: 125° (A., U.); Kp_{10}: 118° (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 560). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 50%iges wäßriges Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 524.

2-Brom-benzoylbromid $C_7H_4OBr_2 = C_6H_4Br \cdot COBr$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2-Brom-benzoesäure und Phosphorpentabromid oder Oxalylbromid in siedendem Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 608, 610). — Kp_{18}: 166—168°.

2-Brom-benzaminoessigsäure, 2-Brom-hippursäure $C_9H_8O_3NBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (vgl. H 348). *B.* Tritt im Harn von Kaninchen und Hunden nach Eingabe von 2-Brom-benzoesäure in den Magen auf (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 559). Beim Schütteln von 2-Brom-benzoylchlorid mit Glykokoll und Natronlauge (N., M., SH., *J. biol. Chem.* **67**, 560). — Nadeln (aus Wasser). F: 192—193° [1]). Unlöslich in Butylalkohol, Äther und Petroläther und in kaltem Wasser, leicht löslich in Essigester und heißem Wasser.

[2-Brom-benzoyl]-l(—)-asparagin $C_{11}H_{11}O_4N_2Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Schütteln eines Gemisches aus l(—)-Asparagin (E II 4, 896) und 2-Brom-benzoylchlorid mit Natronlauge (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] **7**, 928). — Nadeln. F: 163° (Zers.). $[M]_D^{20}$: +13,4°.

---

[1]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt (153°) im Hptw. sowie die Schmelzpunkte der 3-Brom-hippursäure im Hptw. und in diesem Band, S. 233. Neuere Angaben liegen nicht vor.

2-Brom-benzonitril $C_7H_4NBr = C_6H_4Br\cdot CN$ (H 348). *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 2-Brom-anilin mit Kalium-kupfer(I)-cyanid (BAUDET, *R.* **48**, 708) oder mit Kalium-nickel(II)-cyanid (KORCZYNSKI, FANDRICH, *C. r.* 183, 422). Beim Behandeln von 2-Brom-β-benzaldoxim mit Acetanhydrid und Sodalösung (BRADY, COSSON, ROPER, *Soc.* **127**, 2430). — F: 56° (BAUDET), 53° (K., F.). — Liefert mit absol. Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur 6-Brom-3-nitro-benzonitril (S. 277) (BAUDET).

2-Brom-benzoylhydrazin, 2-Brom-benzhydrazid $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ (H 349). Beim Eintragen einer Lösung von 2-Brom-benzhydrazid in überschüssigem wäßrigem Ammoniak in eine Lösung von 2,4 Mol Kaliumferricyanid bei 28° entsteht 2-Brom-benzaldehyd (KALB, GROSS, *B.* **59**, 732).

3-Brom-benzoesäure, m-Brom-benzoesäure $C_7H_5O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2H$ (H 349; E I 142). *B.* Ausbeuten an 3-Brom-benzoesäure bei der Oxydation von 3-Brom-toluol mit Permanganat unter verschiedenen Bedingungen: BIGELOW, *Am. Soc.* **44**, 2015, 2018. — F: 152—153° (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 474), 155° (KAILAN, HEXEL, *M.* **52**, 266). Löslichkeit in Wasser bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569. Bei 25° lösen sich in absol. Alkohol 0,364, in Glycerin 0,067 Mol/l (K., H., *M.* **52**, 266). Verteilung zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* **33**, 1967. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung: R., SH. Adsorption an Tierkohle aus Alkohol bei Zimmertemperatur: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 2708. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 605. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 18° (aus EMK-Messungen): KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 42. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoaminobenzol in Anilin-Lösung bei 45°: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110**, 252.

Liefert beim Schütteln mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in alkal. Lösung Benzoesäure; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* **54**, 2257. Bei der Einw. von Natrium in flüssigem Ammoniak entsteht fast quantitativ Natriumbromid (DAINS, BREWSTER, *Am. Soc.* **42**, 1578). Ausbeuten an 5-Brom-2-nitro-benzoesäure und 3-Brom-2-nitro-benzoesäure bei der Nitrierung mit Salpetersäure bei —30° und 0°: SCHEFFER, BRANDSMA, *R.* **45**, 531; zur Nitrierung vgl. a. FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 455, 466, 473. Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und wäßrigen Alkohol und absolutes und wasserhaltiges Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, HEXEL, *M.* **52**, 266, 276.

3-Brom-benzoesäure wird von Kaninchen nach peroraler Eingabe zum größten Teil unverändert im Harn ausgeschieden; im Hundeorganismus erfolgt teilweise Umwandlung in 3-Brom-hippursäure (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 560). Hemmt die Wirkung von Kartoffel-Tyrosinase (LANDSTEINER, VAN DER SCHEER, *C.* **1929** I, 2543).

Hydroxylaminsalz $C_7H_5O_2Br + NH_3\cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 139° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Natriumsalz $NaC_7H_4O_2Br$ (E I 142). Zum krystallinisch-flüssigen Zustand vgl. noch VORLÄNDER, *Ph. Ch.* **105**, 226. Dichte, Viscosität und elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Formamid: DAVIS, JOHNSON, *Publ. Carnegie Inst.* No. 260 [1918], S. 83. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* No. 260, S. 111. — Über ein komplexes Eisen(III)-salz und dessen Perchlorat vgl. WEINLAND, HERGET, *Ar.* **1924**, 167, 176. — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $(C_2H_5)_2Tl\cdot C_7H_4O_2Br$. Nadeln (aus Wasser). F: 220° (Zers.) (GODDARD, *Soc.* **121**, 39). Löslich in kaltem Pyridin, mäßig löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und Essigester, unlöslich in Aceton, Äther und Petroläther.

3-Brom-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[3-brom-benzoat] $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 350; E I 143). Kp_{21}: 145° (KINDLER, *A.* **450**, 17); Kp_{17}: 131° (v. AUWERS, *A.* **422**, 162). $D_4^{18,9}$: 1,4308; $n_\alpha^{18,9}$: 1,5384; $n_D^{18,9}$: 1,5430; $n_\beta^{18,9}$: 1,5562; $n_\gamma^{18,9}$: 1,5673 (v. AU., *A.* **422**, 166). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02 n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* **450**, 17; *Ar.* **1929**, 544.

1-Oxy-2-[3-brom-benzoyloxy]-anthrachinon, Alizarin-2-[3-brom-benzoat] $C_{21}H_{11}O_5Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erhitzen von Thionylalizarin (E II 8, 490) mit etwas überschüssiger 3-Brom-benzoesäure auf 150—170° (GREEN, *Soc.* **1927**, 2931). — Grüngelbe Nadeln (aus Toluol). F: 214°.

3-Brom-benzoylchlorid $C_7H_4OClBr = C_6H_4Br\cdot COCl$ (H 350; E I 143). Kp_{14-15}: 122,5° bis 123,5° (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 561). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 50%iges wäßriges Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 524. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* **130**, 665.

3-Brom-benzamid $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH_2$ (H 350). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 35—40° an einer Bleikathode bei hoher Stromdichte 3-Brom-benzylamin und 3-Brom-benzylalkohol (KINDLER, *Ar.* **1927**, 401).

3-Brom-benzaminoessigsäure, 3-Brom-hippursäure $C_9H_8O_3NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (vgl. H 350). *B.* Findet sich im Harn von Hunden nach Verfütterung von 3-Brom-benzoesäure (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 561). Beim Schütteln von 3-Brom-benzoylchlorid mit Glykokoll und Alkali (N., M., SH.). — Nadeln (aus Wasser). F: 146—147° [1]). Löslich in heißem Wasser, Methanol, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Toluol. — Silbersalz. Amorph.

3-Brom-hippursäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von 3-Brom-benzaminoacetonitril mit Chlorwasserstoff und folgenden kurzen Erhitzen auf dem Wasserbad (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 562). — Öl. Kp: 110—118° [2]).

3-Brom-benzaminoacetonitril, 3-Brom-hippursäure-nitril $C_9H_7ON_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von Aminoacetonitril mit 3-Brom-benzoylchlorid und verd. Natronlauge (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 561). — F: 103,5—104,5°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, löslich in Äther, unlöslich in Benzol, Toluol und kaltem Wasser.

3-Brom-benzonitril $C_7H_4NBr = C_6H_4Br\cdot CN$ (H 350; E I 143). *B.* Durch Erwärmen von 3-Brom-benzamid mit Thionylchlorid in Xylol (KINDLER, *A.* **450**, 12 Anm. 1). — Geschwindigkeit der Addition von Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° unter 1,75 Atm. Druck: K., *A.* **450**, 12.

3-Brom-benzoylhydrazin, 3-Brom-benzhydrazid $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ (H 351). Liefert beim Behandeln mit Kaliumferricyanid und Ammoniak in verd. Alkohol je nach den Mengenverhältnissen 3-Brom-benzaldehyd oder 3-Brom-benzaldehyd-[3-brom-benzoylhydrazon] (s. u.) (KALB, GROSS, *B.* **59**, 733).

3-Brom-benzaldehyd-[3-brom-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-benzoylhydrazin mit 1 Mol Kaliumferricyanid und 5 Mol Ammoniak in verd. Alkohol (KALB, GROSS, *B.* **59**, 733). — Prismen (aus Alkohol). F: 164—165°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

4-Brom-benzoesäure, p-Brom-benzoesäure $C_7H_5O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2H$ (H 351; E I 143). *B.* Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von 4-Brom-toluol an Platinelektroden in 20%iger Salpetersäure bei 100° (CONN, LOWY, *Trans. am. electroch. Soc.* **50**, 334; *C.* **1926** II, 2789). Ausbeute an 4-Brom-benzoesäure bei der Oxydation von 4-Brom-toluol mit Permanganat unter verschiedenen Bedingungen: BIGELOW, *Am. Soc.* **44**, 2015, 2018. — F: 254,5° (korr.) (MONTAGNE, *R.* **43**, 642). Bei 25° lösen sich in absol. Alkohol 0,0786, in wasserfreiem Glycerin 0,0073 Mol/l (KAILAN, HEXEL, *M.* **52**, 269, 279). Adsorption an Tierkohle aus Alkohol bei Zimmertemperatur: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 2708. Flockende Wirkung des 4-Brom-benzoat-Ions auf $Fe(OH)_3$-Sol: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* **18** [1924/26], 605. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 18° (aus EMK-Messungen): KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 42.

Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Natronlauge bei 18—20°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 655, 661; *C.* **1931** II, 428. 4-Brom-benzoesäure gibt beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in alkal. Lösung Benzoesäure; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* **54**, 2257. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in 5%iger methylalkoholischer Kalilauge erhält man Benzoesäure und wenig Diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **62**, 2618). Überführung in 4-Oxy-benzoesäure (vgl. E I 143) läßt sich auch durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 200—250° bewirken (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* **51**, 1873). Geschwindigkeit der Reaktion mit Kalilauge bei 105° in Gegenwart von Kupferpulver und bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht: ROSENMUND, LUXAT, TIEDEMANN, *B.* **56**, 1953. Geschwindigkeit der Veresterung durch absoluten und verdünnten Alkohol und durch Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, HEXEL, *M.* **52**, 269, 279. Beim Erhitzen mit Kaliumrhodanid, Kupfer(I)-rhodanid und Bariumperoxyd in alkal. Lösung erhielten ROSENMUND, HARMS (*B.* **53**, 2238) bei 160—200° neben anderen Produkten eine in Alkali lösliche Verbindung $C_{14}H_{10}O_4S$ (F: ca. 315°), bei 195—210° geringe Mengen Diphenyldisulfid.

Geht im Organismus von Hunden und Kaninchen zum größten Teil in 4-Brom-hippursäure über (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 562). Hemmt die Wirkung von Kartoffel-Tyrosinase (LANDSTEINER, VAN DER SCHEER, *C.* **1929** I, 2543). Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 381.

Hydroxylaminsalz $C_7H_5O_2Br + NH_2\cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol + Äther) (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Natrium-

[1]) Vgl. S. 231 Anm.

[2]) Vermutlich Druckfehler im Original statt $Kp_{ca.\,15}$: 110—118°.

salz $NaC_7H_4O_2Br$ (E I 143). Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* No. 260 [1918], S. 111.

4-Brom-benzoesäure-methylester, Methyl-[4-brom-benzoat] $C_8H_7O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 352; E I 143). *B.* Bei gelindem Erwärmen von 4-Brom-benzoylchlorid mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (AUTENRIETH, *Ar.* 258, 7). Beim Schütteln des Äthylesters mit Methanol in Gegenwart von Kaliummethylat-Lösung (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 43, 949). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 78—79° (AU.). Leicht löslich in Methanol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther (AU.). — Riecht anisartig (AU.).

4-Brom-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[4-brom-benzoat] $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 352; E I 144). *B.* Beim Schütteln des Methylesters mit Alkohol in Gegenwart von Kaliumäthylat-Lösung (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* 43, 949). — Erstarrt nicht bei —18° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 1004). Kp_{15}: 129°; $D_4^{17,8}$: 1,4332; $n_\alpha^{17,8}$: 1,5433; $n_D^{17,8}$: 1,5483; $n_\beta^{17,8}$: 1,5626; $n_\gamma^{17,8}$: 1,5751 (v. AUWERS, *A.* 422, 162, 166). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* 450, 16; *Ar.* 1929, 544.

4-Brom-benzoesäure-p-tolylester $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140° 4′-Brom-6-oxy-3-methyl-benzophenon (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* 460, 86).

Betulin-bis-[4-brom-benzoat] $C_{44}H_{56}O_4Br_2 = (C_6H_4Br\cdot CO\cdot O)_2C_{30}H_{48}$. *B.* Beim Erwärmen von Betulin (E II 6, 937) mit 4-Brom-benzoylchlorid und Pyridin in Benzol auf dem Wasserbad (DISCHENDORFER, *M.* 44, 136). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 221—222° (D.). Leicht löslich in kaltem Chloroform und Essigester, ziemlich leicht in siedendem Äther und Benzol, schwer in siedendem Ligroin, Eisessig und Alkohol (D.). $[\alpha]_D^{16}$: +44,2° (Chloroform; p = 1,7) (D., GRILLMAYER, *M.* 47, 249).

Heterobetulin-bis-[4-brom-benzoat] $C_{44}H_{56}O_4Br_2 = (C_6H_4Br\cdot CO\cdot O)_2C_{30}H_{48}$ s. E II 6, 944.

2-Oxy-2′-[4-brom-benzoyloxy]-1.1′-dinaphthylsulfid $C_{27}H_{17}O_3BrS = C_6H_4Br\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfid und 4-Brom-benzoylchlorid in Pyridin (LESSER, GAD, *B.* 56, 970). — Nadeln (aus Eisessig). F: 195° (korr.).

Allobetulenol-bis-[4-brom-benzoat], Heterobetulenol-bis-[4-brom-benzoat] $C_{44}H_{54}O_4Br_2 = (C_6H_4Br\cdot CO\cdot O)_2C_{30}H_{46}$ s. E II 6, 943.

3.9-Bis-[4-brom-benzoyloxy]-perylen $C_{34}H_{18}O_4Br_2$, Formel I. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Perylen bestimmt (ZINKE, SPRINGER, SCHMID, *B.* 58, 2391). — *B.* Aus 3.9-Dioxyperylen und 4-Brom-benzoylchlorid (Z., SP., SCH.; Z., HIRSCH, *M.* 52, 18). — Goldgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 359—360° (unkorr.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; beim Erwärmen der Lösung entsteht Perylenchinon-(3.9).

I. $C_6H_4Br\cdot CO\cdot O\cdot$ [Perylen] $\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4Br$ II. $C_6H_4Br\cdot CO\cdot O\cdot$ [Pyranthren] $\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4Br$

5.13-Bis-[4-brom-benzoyloxy]-pyranthren $C_{44}H_{22}O_4Br_2$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von 4-Brom-benzoylchlorid auf 5.13-Dioxy-pyranthren (E II 6, 1054) (SCHOLL, TÄNZER, *A.* 433, 178). Aus dem Bis-[4-brom-benzoat] des 5.13-Dioxy-8.16-dihydro-pyranthrens (E II 7, 807) beim Erhitzen auf 180—210° oder beim Kochen mit hochsiedenden Lösungsmitteln (SCH., T., *A.* 433, 179). — Kupferrote Nadeln (aus Nitrobenzol). — Unlöslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure; geht beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure unter Bildung von Pyranthrenchinon-(5.13) (E II 7, 806) mit violetter Farbe in Lösung. Beim Kochen mit 30%iger methylalkoholischer Kalilauge entsteht 5.13-Dioxy-pyranthren.

Glycerin-α-[4-brom-benzoat] $C_{10}H_{11}O_4Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von α.α′-Benzyliden-glycerin-β-[4-brom-benzoat] (Syst. Nr. 2695), α.β-Benzyliden-glycerin-α′-[4-brom-benzoat] (Syst. Nr. 2695) oder α.β-Isopropyliden-glycerin-α′-[4-brom-benzoat] (Syst. Nr. 2691) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (HIBBERT, CARTER, *Am. Soc.* 51, 1611). — Nadeln (aus Benzol). F: 70°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in kaltem Äther, Benzol, Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

3.4.9.10-Tetrakis-[4-brom-benzoyloxy]-perylen $C_{48}H_{24}O_8Br_4$, Formel III. *B.* Beim Erwärmen von Perylendichinon-(3.10; 4.9) mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung und Schütteln der erhaltenen Küpe mit 4-Brom-benzoylchlorid in Äther (ZINKE, HIRSCH, BROZEK, *M.* 51, 217). — Goldgelbe Krystalle mit 1 $C_6H_5\cdot NO_2$ (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in hoch-

III. $C_6H_4Br\cdot CO\cdot O\cdot$ / $C_6H_4Br\cdot CO\cdot O\cdot$ [Perylen] $\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4Br$ / $\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4Br$

siedenden Lösungsmitteln. Löst sich schwer in kalter, leicht in heißer Schwefelsäure; die Lösung ist anfangs dunkelrosa, später granatrot.

x-Tetrachlor-3.4.9.10-tetrakis-[4-brom-benzoyloxy]-perylen $C_{48}H_{20}O_8Cl_4Br_4$ = $(C_6H_4Br \cdot CO \cdot O)_4C_{20}H_4Cl_4$. *B.* Beim Schütteln der aus 1.2.5.6.7.8.11.12-Oktachlor-1.2.5.6.7.8.11.12-oktahydro-perylendichinon-(3.10; 4.9) (E II 7, 862) und alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung erhaltenen Küpe mit einer äther. Lösung von 4-Brom-benzoylchlorid (ZINKE, FUNKE, IPAVIC, *M.* 48, 751). — Gelbe Krystalle (aus Benzol oder Nitrobenzol). F: 375° (Zers.). Unlöslich in Eisessig, löslich in warmem Chloroform, Benzol, Xylol und Nitrobenzol mit gelber Farbe und starker grüner Fluorescenz. Löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit violettroter Farbe.

Hexakis-[4-brom-benzoyl]-hexahydroindochinonanthren $C_{72}H_{36}O_{12}Br_6$ s. E II 7, 884.

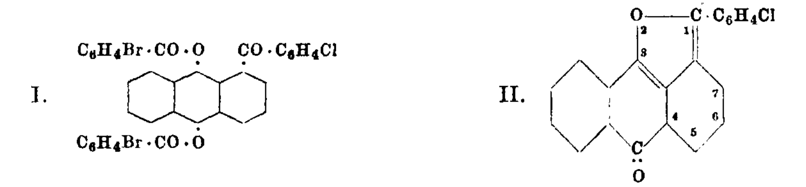
4-Brom-benzoesäure-[α-brom-benzylester], Phenylbrommethyl-p-brom-benzoat $C_{14}H_{10}O_2Br_2$ = $C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylbromid und 1 Mol Benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 119—121°.

4-Brom-benzoesäure-[α-chlor-4-brom-benzylester], p-Brom-phenylchlormethyl-p-brom-benzoat $C_{14}H_9O_2ClBr_2$ = $C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylchlorid und 1 Mol 4-Brom-benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 655). — Krystalle (aus Ligroin). F: 124—125°.

4-Brom-benzoesäure-[2.α-dibrom-benzylester], o-Brom-phenylbrommethyl-p-brom-benzoat $C_{14}H_9O_2Br_3$ = $C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylbromid und 1 Mol 2-Brom-benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 154° bis 156°.

4-Brom-benzoesäure-[4.α-dibrom-benzylester], p-Brom-phenylbrommethyl-p-brom-benzoat $C_{14}H_9O_2Br_3$ = $C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylbromid und 1 Mol 4-Brom-benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 655). — Krystalle (aus Ligroin). F: 120° bis 121°.

9.10-Bis-[4-brom-benzoyloxy]-1-[4-chlor-benzoyl]-anthracen, 1-[4-Chlor-benzoyl]-anthrahydrochinon-bis-[4-brom-benzoat] $C_{35}H_{19}O_5ClBr_2$, Formel I. *B.* Durch Verküpen von 1-[4-Chlor-benzoyl]-anthrachinon oder von 1-[4-Chlor-phenyl]-3.4(CO)-benzoylen-β.β'-benzofuran



(Formel II; Syst. Nr. 2473) mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung unter Wasserstoff bei 70—80° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit 4-Brom-benzoylchlorid in Äther (SCHOLL, *B.* 54, 2388; vgl. SCH., DONAT, *B.* 66 [1933], 517). — Hellbraunes Pulver (aus Nitrobenzol).

1-Oxy-2-[4-brom-benzoyloxy]-anthrachinon, Alizarin-2-[4-brom-benzoat] $C_{21}H_{11}O_5Br$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erhitzen von Thionylalizarin (E II 8, 490) mit 4-Brom-benzoesäure oder [4-Brom-benzoesäure]-anhydrid in trockenem Nitrobenzol auf 170° (GREEN, *Soc.* 1927, 2931). — Grüngelbe Nadeln (aus Benzol). F: 195°.

[4-Brom-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3Br_2$ = $(C_6H_4Br \cdot CO)_2O$ (H 352; E I 145). *B.* Beim Kochen von 4-Brom-benzoesäure mit 20 Tln. Acetanhydrid (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 432). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf das Natriumsalz der 4-Brom-benzoesäure in Benzol (AU., TH., *B.* 57, 434). Bildung aus 4-Brom-benzoylchlorid s. im folgenden Artikel. — F: 218°.

4-Brom-benzoylchlorid C_7H_4OClBr = $C_6H_4Br \cdot COCl$ (H 353; E I 145). *B.* und *Darst.* Man kocht 4-Brom-benzoesäure mit 5 Tln. Thionylchlorid, bis alles gelöst ist (J. A. MÜLLER, *J. pr.* [2] 121, 109 Anm.). Durch Behandlung von 4-Brom-benzoesäure mit Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid (GASTALDI, *G.* 51 II, 301 Anm. 1). Durch Kochen von 4-Brom-benzoesäure mit 2 Mol Oxalylchlorid (Ausbeute 94%) oder von Natrium-4-brom-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 604, 606). — Kp_{125}: 181—182° (A., U.); Kp_{15}: 117—120° (M.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 50%iges wäßriges Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 524. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* 130, 665; mit Isopropylalkohol bei 25°: N., GREGORY, *Am. Soc.* 50, 1814. 4-Brom-benzoylchlorid gibt beim Schütteln mit einer ca. 0,8%igen Lösung von Methanol in ca. 1,6%iger Natronlauge unter anfänglichem Erwärmen auf 40—45° 4-Brom-benzoesäure-methylester (AUTENRIETH, *Ar.* 258, 6; AU., THOMAE, *B.* 57, 1004) und reagiert analog mit Äthylalkohol (AU.; AU., TH.) sowie

mit Benzylalkohol, mit Phenolen und mit Glycerin (AU., TH.). Die Umsetzung mit Propylalkohol oder Isoamylalkohol ergibt nur bei höheren Konzentrationen an Alkohol und Alkali die entsprechenden Ester, während in verdünnteren Lösungen [4-Brom-benzoesäure]-anhydrid erhalten wird; die Bildung des Anhydrids ist bei den Umsetzungen mit Amylenhydrat, Borneol, Menthol, Sabinol und Santalol besonders begünstigt (AU., TH.). Anwendung der Reaktion zum Nachweis von Methanol: AU.

4-Brom-benzoylbromid $C_7H_4OBr_2 = C_6H_4Br \cdot COBr$. *B.* Beim Kochen von Natrium-4-brom-benzoat mit Phosphorpentabromid oder Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 608, 610). — Kp_{18}: 135—137°.

4-Brom-benzamid $C_7H_6ONBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH_2$ (H 353). *B.* Durch Einw. von starkem Ammoniak auf 4-Brom-benzoesäuremethylester (AUTENRIETH, *Ar.* **258**, 13). Beim Erhitzen von 4-Brom-benzoylformhydroxamsäure (Syst. Nr. 1289) auf den Schmelzpunkt (GASTALDI, PRINCIVALLE, *G.* **56**, 561).

4-Brom-benzaminoessigsäure, 4-Brom-hippursäure $C_9H_8O_3NBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 353). *B.* Tritt im Harn von Kaninchen und Hunden nach Eingabe von 4-Brom-benzoesäure in den Magen auf (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 562).

4-Brom-hippursäure-azid $C_9H_7O_2N_4Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ (E I 146). Liefert mit Anilin in kaltem Benzol 4-Brom-hippursäure-anilid (E I 12, 285), in siedendem Benzol N-[4-Brom-hippenyl]-N'-phenyl-harnstoff (E I 12, 233) (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89** [1914], 506).

4-Brom-benzonitril $C_7H_4NBr = C_6H_4Br \cdot CN$ (H 354; E I 146). *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid mit Kalium-nickel(II)-cyanid-Lösung (KORCZYNSKI, MROZINSKI, VIELAU, *C. r.* **171**, 183). — Darstellung aus 4-Brom-anilin nach SANDMEYER (vgl. E I 146): MATTAAR, *R.* **41**, 25; vgl. a. CLARKE, READ, *Am. Soc.* **46**, 1003. — Geschwindigkeit der Addition von Schwefelwasserstoff in absolutem Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° und 1,75 Atm. Druck: KINDLER, *A.* **450**, 12. Geschwindigkeit der Addition von Alkohol in Natrium-, Kalium- und Lithiumäthylat-Lösung bei 25°: MYERS, ACREE, *Am. Soc.* **50**, 2919.

β-Benzilmonoxim-O-[4-brom-benzoat] $C_{21}H_{14}O_3NBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Benzilmonoxim und 4-Brom-benzoylchlorid in Pyridin (KOHLER, RICHTMYER, *Am. Soc.* **50**, 3105). Bei der Ozonspaltung von 3.4-Diphenyl-5-[4-brom-phenyl]-isoxazol (Syst. Nr. 4204) in Äthylbromid (K., R.). — Prismen (aus Äther). F: 145—146°.

O.N-Bis-[4-brom-benzoyl]-hydroxylamin, 4.4'-Dibrom-dibenzhydroxamsäure $C_{14}H_9O_3NBr_2 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Neben anderen Produkten beim Versetzen einer Lösung von Benzoin und 4.4'-Dibrom-benzil in Benzol mit Kaliumäthylat-Lösung in Stickstoffatmosphäre und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Stickoxyd (SCHEUING, HENSLE, *A.* **440**, 85). — Nadeln (aus Benzol). F: 173°.

4-Brom-benzoylhydrazin, 4-Brom-benzhydrazid $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 354; E I 146). *B.* Aus [4-Brom-benzoesäure]-anhydrid und Hydrazinhydrat bei 0° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 437). — F: 167° (AU., TH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig (AU., TH.). — Liefert bei der Oxydation mit 2 Mol Kaliumferricyanid und 6 Mol wäßr. Ammoniak bei 60° 4-Brom-benzaldehyd und 4-Brom-benzaldehyd-[4-brom-benzoylhydrazon] (s. u.) (KALB, GROSS, *B.* **59**, 733).

4-Brom-benzaldehyd-[4-brom-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4Br$ (E I 146). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 233—234° (KALB, GROSS, *B.* **59**, 733).

4-Chlor-3-brom-benzoesäure $C_7H_4O_2ClBr$, Formel I (H 356). *B.* Durch Oxydation von 4-Chlor-3-brom-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 26). — Tafeln (aus verd. Essigsäure). F: 215—216°.

I. (CO_2H; Br; Cl) II. (CO_2H; Cl; Br) III. (CO_2H; Cl; Br) IV. (CO_2H; Br; Br) V. (CO_2H; Br; Br) VI. (CO_2H; Br; Br)

5-Chlor-3-brom-benzoesäure $C_7H_4O_2ClBr$, Formel II (H 356). *B.* Durch Oxydation von 5-Chlor-3-brom-diphenyl mit Chromessigsäure (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1136). — F: 193° (korr.).

3-Chlor-4-brom-benzoesäure $C_7H_4O_2ClBr$, Formel III (H 357). *B.* Durch Oxydation von 3-Chlor-4-brom-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 26). — Tafeln (aus verd. Essigsäure). F: 219°.

2.4-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2$, Formel IV (H 358; E I 146). *B.* Bei der Oxydation von 2.4-Dibrom-benzylalkohol mit Chromsäure und wenig Schwefelsäure (OLIVIER, *R.* **45**, 302). — *Darst.* Man erhitzt 2 g 2.4-Dibrom-benzonitril mit 25 cm³ 100%iger Phosphorsäure 2 Stdn. auf 160—170° und zersetzt nach dem Abkühlen mit Wasser (O., *R.* **48**, 570). — F: 173,5—174,5° (O., *R.* **48**, 570).

2.4-Dibrom-benzoylchlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot COCl$ (H 358; E I 146). Zur Darstellung durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid (H 358; E I 146) vgl. OLIVIER, *R.* **48**, 233. — F: 50—51°. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Aceton bei 0° und 60°: O.

2.4-Dibrom-benzonitril $C_7H_3NBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot CN$ (H 358; E I 146). *B.* Aus der Blei(IV)-chlorid-Verbindung des 2.4-Dibrom-benzoldiazoniumchlorids und heißer Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (CHATTAWAY, GARTON, PARKES, *Soc.* **125**, 1985). — Bei der Darstellung aus 2.4-Dibrom-anilin nach MONTAGNE (*R.* **31**, 327; E I 146) läßt sich die Ausbeute durch Anwendung von etwas mehr Nitrit verbessern (OLIVIER, *R.* **48**, 570). — F: 93—94° (O.). — Läßt sich durch Erhitzen mit 100%iger Phosphorsäure auf 160—170° und Zersetzen mit Wasser zu 2.4-Dibrom-benzoesäure verseifen (O.).

2.5-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2$, Formel V (H 358; E I 147). Zur Bildung aus diazotierter 6-Brom-3-amino-benzoesäure (E I 147) vgl. a. BAMBERGER, *B.* **57**, 2090. — Nadeln. F: 153° (im auf 145° vorgewärmten Bad) (B.), 158° (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 334; *C.* **1923** I, 66).

2.6-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2$, Formel VI (H 358; E I 147). *B.* Beim Kochen von 2.6-Dibrom-benzylalkohol mit Chromsäure und wenig Schwefelsäure (OLIVIER, *R.* **45**, 303). — F: 150—151° (O., *R.* **44**, 1111; **45**, 303). Schwer löslich in Petroläther (BUNING, *R.* **40**, 350). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure 2-Brom-benzylalkohol (O., *R.* **43**, 873). Wird durch Natriumamalgam in saurer Lösung nicht reduziert; in alkal. Lösung erfolgt Hydrierung im Kern (O., *R.* **43**, 874).

Methylester $C_8H_6O_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 359). *B.* Beim Kochen von 2.6-Dibrom-benzoylchlorid mit Natriummethylat-Lösung (BUNING, *R.* **40**, 350). — Blättchen (aus verd. Methanol). F: 83°. — Wird beim Kochen mit alkoh. Hydrazinhydrat-Lösung verseift.

2.6-Dibrom-benzoylchlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot COCl$ (H 359). F: 47—48° (OLIVIER, *R.* 48, 231). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Aceton bei 0° und 60°: O.

2.6-Dibrom-benzamid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 359; E I 147). Liefert beim Erwärmen mit Natriumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad 2.6-Dibrom-anilin (BUNING, *R.* **40**, 344).

2.6-Dibrom-benzonitril $C_7H_3NBr_2 = C_6H_3Br_2\cdot CN$ (H 359; E I 147). Zur Darstellung aus diazotiertem 2.6-Dibrom-anilin vgl. OLIVIER, *R.* **43**, 872; vgl. a. BUNING, *R.* **40**, 342. — F: 150° (B.), 155° (O.).

2.6-Dibrom-benzoylhydrazin, 2.6-Dibrom-benzhydrazid $C_7H_6ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-benzoylchlorid in Äther und wäßr. Hydrazinhydrat-Lösung (BUNING, *R.* **40**, 347). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Petroläther und Essigester. — Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure in Eisessig in der Kälte 2.6-Dibrom-anilin.

Acetaldehyd-[2.6-dibrom-benzoylhydrazon] $C_9H_8ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-benzhydrazid und Acetaldehyd in siedendem Alkohol (BUNING, *R.* **40**, 351). — Blättchen. F: 190°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Aceton-[2.6-dibrom-benzoylhydrazon] $C_{10}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-benzhydrazid und siedendem Aceton (BUNING, *R.* **40**, 351). — Krystallkörner. F: 230°.

Benzaldehyd-[2.6-dibrom-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BUNING, *R.* **40**, 351). — Körner. F: 201°.

Acetophenon-[2.6-dibrom-benzoylhydrazon] $C_{15}H_{12}ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BUNING, *R.* **40**, 351). — Krystallkörner. F: 192°.

3.4-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2$, Formel VII auf S. 238 (H 359; E I 147). *B.* Durch Oxydation von 3.4-Dibrom-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 26). — F: 233—234° (H., B.), 233° (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] 8, 334; *C.* **1923** I, 66).

3.5-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2$, Formel VIII auf S. 238 (H 359; E I 147). *B.* Wird bei der Oxydation von 3.5-Dibrom-toluol mit Chromtrioxyd in Eisessig (H 359) nur in mäßiger

Ausbeute erhalten (OLIVIER, *R.* 48, 232). Durch Diazotieren von 3.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure oder 3.5-Dibrom-4-amino-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,48) und Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung mit Alkohol und Kupfersulfat (ELION, *R.* 42, 149, 165). — Nadeln (aus Alkohol oder verd. Alkohol). F: 215° (E.), 218,5—219,5° (O.).

3.5-Dibrom-benzoylchlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot COCl$ (H 360). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Aceton bei 0°: OLIVIER, *R.* 48, 232.

VII. (CO_2H, Br, Br) VIII. (CO_2H, Br, Br) IX. (CO_2H, Br, Br, Cl) X. (CO_2H, Br, Br, Br)

4-Chlor-3.5-dibrom-benzoesäure $C_7H_3O_2ClBr_2$, Formel IX. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-3.5-dibrom-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (JANSE, *R.* 40, 299). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235° (unter Sublimation). Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser und Alkohol.

2.4.6-Tribrom-benzoesäure $C_7H_3O_2Br_3$, Formel X (H 360; E I 147). *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-benzylchlorid mit Salpetersäure (D: 1,39) (HENRAUT, *Bl. Soc. chim. Belg.* 33, 132; *C.* 1924 II, 1342). — F: 193° (BUNING, *R.* 40, 350), 184—185° (H.). Löslich in Alkohol und Benzol (H.). Adsorption an Tierkohle aus Alkohol bei Zimmertemperatur: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* 1928, 2708.

H 360, Z. 8 v. u. statt „Brom" lies „Wasserstoff".

Methylester $C_8H_5O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 361). *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tribrom-benzoylchlorid mit Natriummethylat-Lösung (BUNING, *R.* 40, 350). — F: 69°. — Wird beim Kochen mit alkoh. Hydrazinhydrat-Lösung verseift.

2.4.6-Tribrom-benzamid $C_7H_4ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 361). Liefert beim Erwärmen mit Natriumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad 2.4.6-Tribrom-anilin (BUNING, *R.* 40, 344).

2.4.6-Tribrom-benzonitril $C_7H_2NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CN$ (H 361). *B.* Neben 2.4.6-Tribrom-1-jod-benzol bei langsamem Eintragen von 2.4.6-Tribrom-benzoldiazonium-tetrachlorojodid in heiße Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (CHATTAWAY, GARTON, PARKES, *Soc.* 125, 1983). — F: 127° (CH., G., P.), 129° (BUNING, *R.* 40, 342).

2.4.6-Tribrom-benzoylhydrazin, 2.4.6-Tribrom-benzhydrazid $C_7H_5ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzoylchlorid in Äther und wäßr. Hydrazinhydrat-Lösung (BUNING, *R.* 40, 346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol. — Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure in Eisessig in der Kälte 2.4.6-Tribrom-anilin.

Acetaldehyd-[2.4.6-tribrom-benzoylhydrazon] $C_9H_7ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzhydrazid und Acetaldehyd in siedendem Alkohol (BUNING, *R.* 40, 351). — Nadeln. F: 221°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

Aceton-[2.4.6-tribrom-benzoylhydrazon] $C_{10}H_9ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzhydrazid und siedendem Aceton (BUNING, *R.* 40, 351). — Nadeln. F: 221°.

Benzaldehyd-[2.4.6-tribrom-benzoylhydrazon] $C_{14}H_9ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BUNING, *R.* 40, 351). — Nadeln. F: 224°.

Acetophenon-[2.4.6-tribrom-benzoylhydrazon] $C_{15}H_{11}ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (BUNING, *R.* 40, 351). — Nadeln. F: 189°.

N-Benzoyl-N'-[2.4.6-tribrom-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_9O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzhydrazid und Benzoylchlorid oder aus Benzhydrazid und 2.4.6-Tribrom-benzoylchlorid in siedendem Benzol (BUNING, *R.* 40, 348, 349). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 290—295°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Benzol.

N.N'-Bis-[2.4.6-tribrom-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_6O_2N_2Br_6 = C_6H_2Br_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzhydrazid und 2.4.6-Tribrom-benzoylchlorid in siedendem Benzol (BUNING, *R.* 40, 349). — Krystallpulver (aus Benzylacetat). Zersetzt sich bei 365—370°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

2.3.4.5-Tetrabrom-benzoesäure $C_7H_2O_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2.3.4.5-Tetrabrom-benzaldehyd mit Permanganatlösung (VAN DE BUNT, *R.* 48, 140). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 234° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Petroläther. — Gibt bei der Nitrierung 3.4.5.6-Tetrabrom-2-nitro-benzoesäure.

CO_2H Br Br Br Br

Pentabrombenzoesäure, Perbrombenzoesäure $C_7HO_2Br_5 = C_6Br_5 \cdot CO_2H$ (H 362; E I 148). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Toluol mit $^1/_2$ Mol Brom unter allmählicher Zugabe eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure (VARMA, NARAYAN, *J. indian chem. Soc.* 4, 286; *C.* 1928 I, 489).

d) Jod-Derivate.

2-Jod-benzoesäure, o-Jod-benzoesäure $C_7H_5O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2H$ (H 363; E I 148). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von 2-Jod-toluol in wäßrig-schwefelsaurer Suspension an Bleidioxyd-Anoden (FICHTER, LOTTER, *Helv.* 8, 441). — Zur Reinigung kocht man die Lösung in 50%igem Alkohol mit Tierkohle, kühlt das Filtrat rasch ab, löst abermals in siedendem 50%igem Alkohol und kühlt rasch ab (CATTELAIN, *Bl.* [4] 41, 1547). — F: 162,5—163° (RULE, Mitarb., *Soc.* 1928, 183). Fluoresciert bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen (NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2003). Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 622; zwischen Wasser und Xylol und zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SM., *J. phys. Chem.* 25, 222. Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 17° und 20° (aus EMK-Messungen): KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 43.

Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an Platin-Anoden in 70%iger Essigsäure 2-Jodoso-benzoesäure (s. u.) (FICHTER, LOTTER, *Helv.* 8, 441). Geht beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Kalilauge in Benzeosäure über; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* 54, 2258. Liefert beim Erhitzen mit 2-Anilino-pyridin in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferpulver auf 210—220° das Jodphenylat des „2.3-Dihydro-benzchinazolons-(4)" (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3571) (SEIDE, *A.* 440, 321; vgl. auch die weitere, S. 222 im Artikel 2-Chlor-benzoesäure zitierte Literatur). — Wird nach Eingabe in den Magen von Kaninchen unverändert, von Hunden zum größeren Teil als 2-Jod-hippursäure im Harn ausgeschieden (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 67, 562). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 381.

CO N CH CH N C CH CH C_6H_5 I

Ammoniumsalz $NH_4C_7H_4O_2I$. An trockener Luft beständig (MCMASTER, PRATTE, *Am. Soc.* 45, 3000). Bei 20° lösen 100 g Wasser 67,11 g, 100 g Methanol 184,10 g, 100 g Alkohol 63,37 g.

2-Jodoso-benzoesäure $C_7H_5O_3I = OI \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 363; E I 148). *B.* Aus 2-Jod-benzoesäure, in geringer Menge auch aus 2-Jod-toluol, bei der elektrolytischen Oxydation an Platin-Anoden in 70%iger Essigsäure (FICHTER, LOTTER, *Helv.* 8, 441). — Zersetzt sich bei 223° bis 225° (F., L.). — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 382.

2-Jodo-benzoesäure $C_7H_5O_4I = O_2I \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 364). Physiologisches Verhalten und therapeutische Anwendung des Ammoniumsalzes bei Arthritis: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 384.

2-Jod-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 364; E I 148). Kp_{15}: 148° (CASHMORE, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 121, 249); Kp_{18}: 153° (KINDLER, *A.* 464, 288). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Kaliumhydroxyd in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 30°: C., McC., Sc.; bei 45°: McC., Sc., SETTLE, *Soc.* 121, 2315; durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K.

2-Jod-benzoesäure-[d-octyl-(2)-ester] $C_{15}H_{21}O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Jod-benzoylchlorid und d-Octanol-(2) in Pyridin (RULE, Mitarb., *Soc.* 1928, 183). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 202°. $D_4^{18,9}$: 1,3522; $D_4^{47,4}$: 1,3239; $D_4^{58,3}$: 1,3131; $D_4^{81,4}$: 1,2904. $\alpha_D^{18,8}$: +16,57° (unverdünnt; l = 1 dm). Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 18,3° und 89° und 435,8—670,8 mμ: R., Mitarb.

2-Jod-benzoylchlorid $C_7H_4OClI = C_6H_4I \cdot COCl$ (H 364). *B.* Aus 2-Jod-benzoesäure und Thionylchlorid (RAIFORD, LANKELMA, *Am. Soc.* 47, 1121 Anm. 35). — Nadeln. F: 35—38° (R., L.), 40° (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 67, 563).

2-Jod-benzaminoessigsäure, 2-Jod-hippursäure $C_9H_8O_3NI = C_6H_4I \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 364). *B.* Beim Schütteln von 2-Jod-benzoylchlorid mit Glykokoll und Alkali (NOVELLO,

MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 563). Tritt im Harn von Hunden nach Eingabe von 2-Jod-benzoesäure in den Magen auf (N., M., SH.). — Nadeln (aus Wasser). F: 170°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und Chloroform, schwer in kaltem Wasser und Benzol.

3-Jod-benzoesäure, m-Jod-benzoesäure $C_7H_5O_2I = C_6H_4I\cdot CO_2H$ (H 365; E I 148). Darstellung durch Umsetzung von diazotierter 3-Amino-benzoesäure mit Kaliumjodid und verd. Schwefelsäure: CATTELAIN, *Bl.* [4] **41**, 1547; durch Erhitzen von diazotierter 5-Jod-anthranilsäure mit Alkohol in Gegenwart von Kupfersulfat: WALLINGFORD, KRUEGER, *Org. Synth.* **19** [1939], 57; Coll. Vol. II [1943], 353. Das Verfahren von GROTHE (*J. pr.* [2] 18, 324; H 365) gibt nur sehr geringe Ausbeuten (KLUG, MACK, BLAKE, *Am. Soc.* **51**, 2881). — Monoklin prismatisch (KL., M., B.). Röntgenographische Untersuchung: KL., M., B. F: 186,5° (C.), 186,6—186,8° (KL., M., B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 17° (aus EMK-Messungen): KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 43. — Geht beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Kalilauge rasch in Benzoesäure über; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* **54**, 2258. — Wird nach Eingabe in den Magen von Kaninchen unverändert, von Hunden in Form von 3-Jod-hippursäure im Harn ausgeschieden (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 563).

3-Jod-benzaminoessigsäure, 3-Jod-hippursäure $C_9H_8O_3NI = C_6H_4I\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 366). *B.* Aus 3-Jod-benzoylchlorid (H 366) und Glykokoll in Gegenwart von Alkali; Isolierung über das Calciumsalz (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 564). Tritt im Harn von Hunden nach Eingabe von 3-Jod-benzoesäure in den Magen auf (N., M., SH.). — Blättchen (aus Wasser). F: 167—169°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

4-Jod-benzoesäure, p-Jod-benzoesäure $C_7H_5O_2I = C_6H_4I\cdot CO_2H$ (H 366; E I 149). *B.* Beim Erhitzen von 4-Jod-toluol mit Brom unter allmählicher Zugabe eines Gemisches aus rauchender Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure (VARMA, NARAYAN, *J. indian chem. Soc.* **4**, 284; *C.* **1928** I, 489). Entsteht ferner aus 4-Jod-toluol (neben anderen Produkten) bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxyd-Anoden in verd. Schwefelsäure oder besser an Platin-Anoden in 70%iger Essigsäure (FICHTER, LOTTER, *Helv.* 8, 441). — Elektrolytische Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 20°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 44. — Geht bei weiterer elektrolytischer Oxydation an Platin-Anoden in 70%iger Essigsäure in 4-Jodo-benzoesäure über, die sich bei längerer Reaktionsdauer zersetzt (F., L., *Helv.* 8, 442). Wird beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Kalilauge rasch in Benzoesäure übergeführt; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KELBER, *B.* **54**, 2258. — Wird nach Eingabe in den Magen von Kaninchen teils unverändert, teils als 4-Jod-hippursäure ausgeschieden; im Harn von Hunden findet sich nur 4-Jod-hippursäure (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 564). — Ammoniumsalz $NH_4C_7H_4O_2I$. Ist auch an trockener Luft unbeständig (McMASTER, PRATTE, *Am. Soc.* **45**, 3000). — Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $(C_2H_5)_2Tl\cdot C_7H_4O_2I$. Nadeln. Zersetzt sich unter schwacher Explosion bei 220° (GODDARD, *Soc.* **121**, 39). Löslich in kaltem Pyridin, mäßig löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Essigester und Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther.

4-Jodo-benzoesäure $C_7H_5O_4I = O_2I\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 366). *B.* Bei kurzer elektrolytischer Oxydation von 4-Jod-benzoesäure an Platin-Anoden in 70%iger Essigsäure (FICHTER, LOTTER, *Helv.* 8, 442). Durch elektrolytische Oxydation von 4-Jod-toluol in essigsaurer Lösung an einer Platin-Anode (Stromdichte 0,03 Amp./cm²) (F., L.). — Explodiert bei 227° (F., L., *Helv.* 8, 442 Anm. 1).

4-Jod-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_2I = C_6H_4I\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 367; E I 149). Kp_{16}: 154° (KINDLER, *A.* **450**, 15). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* **450**, 15; *Ar.* **1929**, 544.

4-Jod-benzoesäure-[α-brom-benzylester], Phenylbrommethyl-p-jod-benzoat $C_{14}H_{10}O_2BrI = C_6H_4I\cdot CO_2\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Jod-benzoylbromid und Benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 655). — Krystalle (aus Ligroin). F: 123—124°.

4-Jod-benzoylchlorid $C_7H_4OClI = C_6H_4I\cdot COCl$ (H 367). F: 65—66° (RAIFORD, LANKELMA, *Am. Soc.* **47**, 1121 Anm. 37). Kp_9: 126° (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 565). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Isopropylalkohol bei 25°: NORRIS, GREGORY, *Am. Soc.* **50**, 1814.

4-Jod-benzoylbromid $C_7H_4OBrI = C_6H_4I\cdot COBr$. *B.* Durch Kochen von Natrium-4-jod-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid in Benzol; Ausbeute über 90% (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 608). — Unbeständige Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 54—55°.

4-Jod-benzaminoessigsäure, 4-Jod-hippursäure $C_9H_8O_3NI = C_6H_4I\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 367). *B.* Beim Schütteln von 4-Jod-benzoylchlorid mit Glykokoll und Alkali (NOVELLO, MIRIAM, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 565). Tritt im Harn von Kaninchen und Hunden nach Eingabe

von 4-Jod-benzoesäure in den Magen auf (N., M., SH.). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 188—190°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser, Äther, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff.

4-Jod-benzonitril $C_7H_4NI = C_6H_4I \cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Jod-benzamid mit Thionylchlorid in Xylol (KINDLER, *A.* **450**, 12). — F: 128—129° (korr.). — Geschwindigkeit der Addition von Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° und 1,75 Atm. Druck: K.

3-Chlor-2-jod-benzoesäure $C_7H_4O_2ClI$, Formel I. *B.* Aus 2-Jod-3-amino-benzoesäure nach SANDMEYER (CHRISTIE, JAMES, KENNER, *Soc.* **123**, 1949). — Tafeln (aus Wasser). F: 137—138°.

Methylester $C_8H_6O_2ClI = C_6H_3ClI \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{28}: 182° (CHRISTIE, JAMES, KENNER, *Soc.* **123**, 1949). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 230—240° 6.6'-Dichlor-diphensäure-dimethylester.

Äthylester $C_9H_8O_2ClI = C_6H_3ClI \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{15}: 175° (CHRISTIE, JAMES, KENNER, *Soc.* **123**, 1950). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 230—240° 6.6'-Dichlor-diphensäure-diäthylester.

4-Chlor-3-jod-benzoesäure $C_7H_4O_2ClI$, Formel II. *B.* Durch Oxydation von 4-Chlor-3-jod-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 26). — Tafeln (aus verd. Essigsäure). F: 216—217°.

5-Chlor-3-jod-benzoesäure $C_7H_4O_2ClI$, Formel III. *B.* Durch Diazotieren von 5-Chlor-3-amino-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,5) und Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ unterhalb 0° und folgende Behandlung mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (MCALISTER, KENNER, *Soc.* **1928**, 1915). — Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190—191°.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
CO_2H; ·I; ·Cl	CO_2H; ·I; Cl	CO_2H; Cl·; ·I	CO_2H; ·Cl; I	CO_2H; ·I; Br	CO_2H; Br·; ·I	CO_2H; ·Br; I	CO_2H; ·I; I

Methylester $C_8H_6O_2ClI = C_6H_3ClI \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Methanol). F: 43—44° (MCALISTER, KENNER, *Soc.* **1928**, 1915). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 265—270° 5.5'-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-dimethylester (Syst. Nr. 993).

3-Chlor-4-jod-benzoesäure $C_7H_4O_2ClI$, Formel IV. *B.* Durch Oxydation von 3-Chlor-4-jod-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 27). — Tafeln (aus Eisessig). F: 219°.

4-Brom-3-jod-benzoesäure $C_7H_4O_2BrI$, Formel V. *B.* Durch Oxydation von 4-Brom-3-jod-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 26). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 243—244°.

5-Brom-3-jod-benzoesäure $C_7H_4O_2BrI$, Formel VI. *B.* Durch Umsetzung von diazotierter 5-Brom-3-amino-benzoesäure mit Kaliumjodid-Lösung (MCALISTER, KENNER, *Soc.* **1928**, 1915). — F: 209—211°.

Methylester $C_8H_6O_2BrI = C_6H_3BrI \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Orangefarbene Prismen (aus Benzol). F: 59—61° (MCALISTER, KENNER, *Soc.* **1928**, 1915).

3-Brom-4-jod-benzoesäure $C_7H_4O_2BrI$, Formel VII. *B.* Durch Oxydation von 3-Brom-4-jod-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 27). — Blättchen (aus Eisessig). F: 242—243°.

3.4-Dijod-benzoesäure $C_7H_4O_2I_2$, Formel VIII (H 367; E I 149). *B.* Durch Oxydation von 3.4-Dijod-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 27). — Tafeln (aus Eisessig). F: 256—258°. [H. RICHTER]

e) Nitroso-Derivate.

2-Nitroso-benzoesäure, o-Nitroso-benzoesäure $C_7H_5O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 368; E I 150). Zur Bildung durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf 2-Nitro-mandelsäure-nitril (H 368) bzw. auf 2-Nitro-benzaldehyd und Kaliumcyanid vgl. HELLER, *J. pr.* [2] **106**, 7. — Gibt bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung o.o'-Azoxybenzoesäure (H.). Gibt mit Indoxylsäure bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (BASF, D.R.P. 288055; *C.*

1915 II, 1225; *Frdl.* **12**, 264) oder mit Indoxyl in schwach alkalischer Lösung (FRIEDLÄNDER, ROSCHDESTWENSKY, *B.* **48**, 1847) 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4) (E I **24**, 369).

2-Nitroso-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_3N = ON\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 369; E I 150).
H 369, Z. 26 v. o. statt „11 I, 192" *lies* „11 II, 192".

2-Nitroso-benzoesäure-[β-oxy-äthylester], Äthylenglykol-mono-[2-nitroso-benzoat] $C_9H_9O_4N = ON\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. BAMBERGER, ELGER, *A.* **475**, 291; I. TANASESCU, MACOVSKI, *Bl.* [4] **51** [1932], 1373. — *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf 2-Nitro-benzaldehyd-äthylenacetal (Syst. Nr. 2672) (I. TANASESCU, H. TANASESCU, *Bulet. Cluj* **2**, 379; *C.* **1926** I, 632) oder auf seine Benzol-Lösung (BAMBERGER, ELGER, *A.* **475**, 295). Aus dem Silbersalz der 2-Nitroso-benzoesäure und β-Jod-äthylalkohol in Alkohol bei Zimmertemperatur (B., E., *A.* **475**, 296). — Krystalle (aus Benzol, Essigester oder Alkohol + Äther). F: 128° (T., T.), 128—129° (B., E.); die Schmelze ist grün (T., T.; B., E.). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton und in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Benzol; die Lösungen sind je nach der Konzentration mehr oder weniger stark grün gefärbt (B., E.). — Wird beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in 2-Nitroso-benzoesäure und Äthylenglykol gespalten (T., T.). Löst sich in kalter verdünnter Natronlauge sehr langsam unter Verseifung (B., E.).

Äthylenglykol-benzoat-[2-nitroso-benzoat] $C_{16}H_{13}O_5N = ON\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitroso-benzoesäure-[β-oxy-äthylester] mit Benzoylchlorid und Natronlauge unterhalb 25° (I. TANASESCU, H. TANASESCU, *Bulet. Cluj* **2**, 380; *C.* **1926** I, 632; BAMBERGER, ELGER, *A.* **475**, 297). Man erwärmt Benzoesäure-[β-brom-äthylester] (H **9**, 112) und Silber-2-nitroso-benzoat anfangs auf 70—80°, später auf 60—65° (I. T., MACOVSKI, *Bl.* [4] **51** [1932], 1376). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzin). F: 112—113° (I. T., M.; B., E.).

4-Nitroso-benzoesäure, p-Nitroso-benzoesäure $C_7H_5O_3N = ON\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 369). *B.* Bei der Einw. von verd. Natronlauge auf 4-Nitro-mandelsäurenitril (HELLER, *B.* **46** [1913], 286). — Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge Azoxybenzol-dicarbonsäure-(4.4').

Äthylester $C_9H_9O_3N = ON\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 369). Gibt bei längerer Einw. auf Tolan in Eisessig bei Zimmertemperatur im Dunkeln Benzildioxim-N.N'-bis-[4-carbäthoxy-phenyläther] (Syst. Nr. 1905), geringere Mengen Azoxybenzol-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester und wahrscheinlich Benzoesäure; bei Ausführung der Reaktion in Chloroform-Lösung erhält man Azoxybenzol-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester, Benzil und wenig Benzoesäure (ALESSANDRI, *G.* **54**, 445). In analoger Weise erhält man bei der Einw. auf Phenylpropiolsäure-äthylester in Eisessig den N.N'-Bis-[4-carbäthoxy-phenyläther] des Benzoylglyoxylsäure-äthylester-dioxims, in Chloroform überwiegend Azoxybenzol-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester (A., *G.* **55**, 740). 4-Nitrosobenzoesäureäthylester gibt bei der Einw. auf Safrol in Äther 3.4-Methylendioxy-zimtaldoxim-N-[4-carbäthoxy-phenyläther] (Syst. Nr. 2743) und Azoxybenzol-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester (A., *G.* **54**, 449).

5-Chlor-2-nitroso-benzoesäure $C_7H_4O_3NCl$, Formel I (H 370; E I 150). Zur Bildung bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf 5-Chlor-2-nitro-mandelsäurenitril (E I 150) vgl. HELLER, *J. pr.* [2] **106**, 10.

5-Brom-2-nitroso-benzoesäure $C_7H_4O_3NBr$, Formel II. *B.* Beim Aufbewahren einer Lösung von 5-Brom-2-nitro-benzaldehyd, Kaliumcyanid und Ammoniumacetat in wäßrig-alkoholischem Ammoniak unter Eiskühlung (HELLER, *J. pr.* [2] **106**, 11). — Bräunliche Nadeln (aus Eisessig). Verfärbt sich gegen 165°; F: 173°. Löslich in heißem Aceton, sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform.

I. (CO₂H; ·NO; Cl·) II. (CO₂H; ·NO; Br·) III. (CO₂H; ·NO; Br·; ·Br) IV. (CO₂H; ·NO; Br·; ·Br; Br)

3.5-Dibrom-2-nitroso-benzoesäure $C_7H_3O_3NBr_2$, Formel III. *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf 3.5-Dibrom-2-nitro-benzaldehyd in Aceton (JANSE, *R.* **40**, 309). — Hellbraune Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Färbt sich von 172° an dunkel; F: 209°. Löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwer löslich in Petroläther und Wasser.

3.4.5-Tribrom-2-nitroso-benzoesäure $C_7H_2O_3NBr_3$, Formel IV. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (JANSE, *R.* **40**, 305). — Braune Krystalle (aus Wasser). F: 196°. Schwer löslich in Petroläther, löslich in Wasser, Aceton, Äther und Benzol.

f) Nitro-Derivate.

2-Nitro-benzoesäure, o-Nitro-benzoesäure $C_7H_5O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 370; E I 150). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von 2-Nitro-

toluol an Platin-Anoden in 20%iger Salpetersäure (CONN, LOWY, *Trans. am. electroch. Soc.* **50**, 341; *C.* **1926** II, 2789) oder in Eisessig + Schwefelsäure bei 100° (FICHTER, BONHÔTE, *Helv.* **8**, 404). Neben Pikrinsäure beim Erhitzen von 2-Nitro-toluol mit 22,5%iger Salpetersäure unter 15 Atm. Sauerstoff-Druck auf 180—185° (ASKENASY, ELÖD, *A.* **461**, 124). Bei der elektrolytischen Oxydation von 2-Nitro-benzaldehyd in Eisessig + Schwefelsäure an einer Platin-Anode bei Wasserbadtemperatur (FI., BO.). In geringer Menge bei der Einw. von Stickstofftetroxyd auf 2-Nitro-benzaldehyd in Chloroform (BASS, JOHNSON, *Am. Soc.* **46**, 459, 460). Beim Leiten von Luft durch eine siedende Suspension von 2-Nitro-benzaldehyd in Natronlauge bei Gegenwart von Eisen(II)-sulfat (I. G. Farbenind., D.P.R. 494110; *C.* **1930** II, 2830; *Frdl.* **16**, 370).

Findet sich im Harn von Menschen und Hunden nach oraler Verabreichung von 2-Nitro-benzaldehyd (SIEBER, SMIRNOW, *M.* 8 [1887], 92; SHERWIN, HYNES, *J. biol. Chem.* **47**, 297), im Harn von Kaninchen nach subcutaner Injektion (HOSODA, *J. Biochem. Tokyo* **6**, 176; *C.* **1926** II, 1662), in geringer Menge auch nach oraler Verabreichung (COHN, *H.* **17** [1893], 295) von 2-Nitro-benzaldehyd. Bildet sich im Organismus von Hühnern nach Verfütterung von 2-Nitro-phenylpropiolsäure (CROWDLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 21).

Physikalische Eigenschaften.

F: 147—147,5° (REIMER, GATEWOOD, *Am. Soc.* **42**, 1477), 146,8° (SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* **119**, 981 Anm.). Molekularwärme von fester 2-Nitro-benzoesäure zwischen 110,3° absol. (20,2 cal) und 343,7° absol. (51,5 cal): ANDREWS, *Am. Soc.* 48, 1293; von fester 2-Nitro-benzoesäure bei 25°: 45,9 cal; beim Schmelzpunkt: 64,9 cal; von flüssiger 2-Nitro-benzoesäure beim Schmelzpunkt: 67,0 cal (A., LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* 48, 1286). Schmelzwärme: 6690 cal/Mol (A., L., J.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: MARCHLEWSKI, MAYER, *Bl. Acad. polon.* [A] **1929**, 178; *C.* **1929** II, 2152.

Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,044 Mol in 1 Liter Lösung (LARSSON, *Ph. Ch.* **127**, 244; BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* **127**, 365; RÖRDAM, zit. bei RANDALL, FAILEY, *Am. Soc.* **49**, 2679); bei 25°: 0,75, bei 35°: 1,30, bei 42°: 2,28 g in 100 g Wasser (YAJNIK, JAIN, NATH, *J. indian chem. Soc.* **2**, 117; *C.* **1926** I, 569); zwischen 49,5° (1,85 g in 100 g Lösung) und 110,4° (90,38 g in 100 g Lösung): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* **119**, 987. Löslichkeit in verd. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure und in wäßr. Pikrinsäure-Lösung bei 25°: DRUCKER, *M.* **53/54**, 63, 64; in Magnesiumsulfat-Lösung bei 25°: RÖRDAM; in wäßr. Lösungen verschiedener anorganischer Salze bei 35°: Y., J., N.; in wäßr. Natriumchloracetat-Lösung bei 25°: LARSSON. 2-Nitro-benzoesäure ist unlöslich in flüssigem Schwefeldioxyd, löslich in flüssigem Ammoniak mit orangegelber Farbe (DE CARLI, *G.* **57**, 351). Löslichkeit in wasserfreiem Chloroform bei 30,5°: 0,45 g in 100 g Lösung (COHEN, MIYAKE, *Ph. Ch.* **119**, 251; *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 937; *C.* **1926** I, 1757); 100 g gewöhnliches Chloroform lösen bei 20° 1,09 g (BAKER, INGOLD, *Soc.* **1926**, 2469; CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1929**, 2615). Einfluß von Wasser auf die Löslichkeit in Chloroform: Co., MI. Löslichkeit in trockenem Benzol bei 25°: 0,0165 Mol in 1 Liter Lösung (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **131**, 180); bei 30,5°: 0,35 g in 100 g Lösung (Co., MI.). Löslichkeit in Benzol zwischen 63° (2,10) und 128,3° (81,0 g in 100 g Lösung) und in Heptan bei 135°: SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* **119**, 983, 988. Einfluß von Wasser sowie von 3-Nitro-benzoesäure und Salicylsäure auf die Löslichkeit in Benzol: Sz.; vgl. Co., MI. Die gesättigte Lösung in Alkohol enthält bei 25° 2,81 Mol/Liter (BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* **127**, 365). 1 Liter Glycerin löst bei 25° 0,2485 Mol (KAILAN, LIPKIN, *M.* 48, 502). — Flockende Wirkung des 2-Nitro-benzoat-Ions auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786.

Verteilung bei 25° zwischen Wasser und Chloroform: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 229; SM., WHITE, *J. phys. Chem.* **33**, 1972; zwischen Wasser und Benzol: SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **131**, 179; zwischen Wasser und Toluol: SM., WH., *J. phys. Chem.* **33**, 1960; zwischen Wasser und Xylol bzw. Äther: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 222, 623.

Schmelzpunkte von Gemischen mit 5—20% 4-Nitro-benzoesäure: REIMER, GATEWOOD, *Am. Soc.* **42**, 1477. Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] **143**, 370. Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, S. 17; *C.* **1928** I, 166. Partialdruck über der gesättigten wäßrigen Lösung bei 117°: SIDGWICK, *Soc.* **117**, 404; S., EWBANK, *Soc.* **119**, 998; vgl. VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145; *C.* **1928** I, 167. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569. Adsorption an Kohle aus wäßr. Lösung: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 69; Ж. **60**, 108; aus alkoh. Lösung: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 2708. Dichte und Brechungsindices der 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26**, 60; *C.* **1920** III, 82. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in wäßr. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Pikrinsäure-Lösung bei 25°: DRUCKER, *M.* **53/54**, 63; in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 1503; in wasserhaltigem Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 140. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortschr. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 606. Elektrische Leitfähigkeit in trockenem und wasserhaltigem Anilin bei

Gegenwart von Diäthylbenzylamin, α-Picolin oder symmetrischem Kollidin bei 25°: G., JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110**, 257; vgl. G., *Ph. Ch.* **99**, 133; in geschmolzenem p-Toluidin bei 45°, auch in Gegenwart von symmetrischem Kollidin: G., O., *Ph. Ch.* [A] **143**, 367. Relative Acidität in Benzol: BRÖNSTED, *B.* **61**, 2062. Potential der Chinhydron-Elektrode in Lösungen von 2-Nitro-benzoesäure in Wasser, verd. Salzsäure, verd. Salpetersäure und verd. Schwefelsäure bei 25°: DRUCKER, *M.* **53/54**, 66. Phasengrenzpotentiale der Lösungen in verd. Schwefelsäure gegen Luft: FRUMKIN, DONDE, KULWARSKAJA, *Ph. Ch.* **123**, 334.

Einfluß von 2-Nitro-benzoesäure auf die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoaminobenzol in Anilinlösung und von p.p'-Diazoamino-toluol in p-Toluidinlösung bei 45°: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110**, 252; G., O., *Ph. Ch.* [A] **143**, 364.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzoesäure mit Aluminiumoxyd und Wasser oder von Barium-2-nitro-benzoat mit Wasser auf 310° entstehen neben kohligen und harzartigen Produkten geringe Mengen Nitrobenzol (IPATJEW, ORLOW, PETROW, *Bl.* [4] **39**, 666). 2-Nitro-benzoesäure liefert bei der elektrolytischen Oxydation an Platin-Anoden in Eisessig + Schwefelsäure auf dem Wasserbad bei hoher Stromdichte Oxalsäure (FICHTER, BONHÔTE, *Helv.* **3**, 404). Geschwindigkeit der Oxydation durch alkal. Permanganat-Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA. Ж. **61**, 655, 661, 662; *C.* **1931** II, 428. Gibt beim Erwärmen mit Kaliumpersulfat-Lösung auf dem Wasserbad wenig Blausäure, viel Salpetersäure und sehr geringe Mengen Ammoniak (RICCA, *G.* **57**, 272). Liefert bei der Hydrierung mit 2 Mol Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Äther 2-Hydroxylamino-benzoesäure (CUSMANO, *Ann. chim. applic.* **12**, 128; *C.* **1920** III, 338). Läßt sich in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol bei 25—30° und 2,5—3 Atm. Druck zu 2-Amino-benzoesäure hydrieren (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* **49**, 1095). Einfluß von Schwefelsäure auf die Geschwindigkeit der Reduktion durch Zinn(II)-chlorid und Salzsäure bei 25°: GOLDSCHMIDT, STORM, HASSEL, *Ph. Ch.* **100**, 202. Geschwindigkeit der Veresterung durch Methanol in Gegenwart von Schwefelsäure bei 133°: BRANCH, MCKITTRICK, *Am. Soc.* **45**, 324; durch Isobutylalkohol bei 25° in Gegenwart von Chlorwasserstoff: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **124**, 30; durch absolutes und wasserhaltiges Glykol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, KRAKAUER, *M.* **49**, 349; durch absolutes und wasserhaltiges Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAI., LIPKIN, *M.* 48, 504; KAI., KR.

2-Nitro-benzoesäure wird nach Verfütterung an Kaninchen und Hunde unverändert wieder ausgeschieden (ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569). Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 386.

Analytisches; Salze der 2-Nitro-benzoesäure.

Mikrochemischer Nachweis, auch neben 3- und 4-Nitro-benzoesäure: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 365. Zum Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL (E I 151) vgl. MARGOSCHES, VOGEL, *B.* **55**, 1381; M., KRISTEN, *B.* **56**, 1946.

Hydroxylaminsalz $C_7H_5O_4N + NH_2\cdot OH$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 133° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. — Natriumsalz (H 372; E I 151). Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Methanol: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26** [1920], 60. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 112; in Alkohol-Wasser-Gemischen: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 132. — Bariumsalz $Ba(C_7H_4O_4N)_2 + 3H_2O$ (H 372). Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 485; *Ph. Ch.* **102**, 331. — Eisen(III)-salze. Zur Konstitution vgl. WEINLAND, HERGET, *Ar.* **1924**, 171; REIHLEN, *Z. anorg. Ch.* **114**, 65. — $Fe_3(C_7H_4O_4N)_8OH$. *B.* Aus dem Natriumsalz und Eisen(III)-chlorid in Wasser (W., H., *Ar.* **1924**, 172). Fleischrotes Pulver. — $Fe_3(C_7H_4O_4N)_6(OH)_3$. *B.* Beim Aufbewahren des vorangehenden Salzes in Alkohol (W., H.). Fleischrotes Pulver. Geht beim Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischen Mineralsäuren in die entsprechenden Salze $Fe_3(C_7H_4O_4N)_6(OH)_2Cl$ (rotbraunes Krystallpulver), $Fe_3(C_7H_4O_4N)_6(OH)_2(NO_3) + 3H_2O$ (rotbraune Krystalle) bzw. $Fe_3(C_7H_4O_4N)_7(OH)(ClO_4) + H_2O$ (rotbraune Tafeln) über.

2-Nitro-benzoesäure-methylester, Methyl-[2-nitro-benzoat] $C_8H_7O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 372; E I 151). Kp_{21}: 167°; Kp_{14}: 160° (REIMER, GATEWOOD, *Am. Soc.* **42**, 1477). — Wird in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol bei 25—30° und 2,5—3 Atm. Druck rasch zu Anthranilsäuremethylester hydriert (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* **49**, 1095). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßrig-methylalkoholische Schwefelsäure bei 133°: BRANCH, MCKITTRICK, *Am. Soc.* **45**, 323. Wird durch Schütteln mit Kaliumäthylat-Lösung bei Raumtemperatur nicht verändert (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* **43**, 947).

2-Nitro-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[2-nitro-benzoat] $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 372; E I 151). Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02 n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* **464**, 288. Geht beim Erwärmen mit Natrium-l-menthylat-Lösung auf 90° in 2-Nitro-benzoesäure-l-menthylester über (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2056).

[β.β.β-Trichlor-tert.-butyl]-[2-nitro-benzoat], 2-Nitro-benzoat des Acetonchloroforms, Chloreton-[2-nitro-benzoat] $C_{11}H_{10}O_4NCl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$. *B.* Beim Erwärmen von Chloreton (E II 1, 415) mit 2-Nitro-benzoylchlorid (ALDRICH, BLANNER, *Am. Soc.* **44**, 1761). — Plättchen (aus Alkohol). F: 91°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

[β.β.β-Tribrom-tert.-butyl]-[2-nitro-benzoat], 2-Nitro-benzoat des Acetonbromoforms, Brometon-[2-nitro-benzoat] $C_{11}H_{10}O_4NBr_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CBr_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ALDRICH, BLANNER, *Am. Soc.* **44**, 1761). — Plättchen (aus Alkohol). F: 97°.

2-Nitro-benzoesäure-[l-octyl-(2)-ester], 2-Nitro-benzoat des linksdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{15}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Blaßgelb. Kp_{15}: 204° (RULE, NUMBERS, *Soc.* **1926**, 2121). $D_4^{24,2}$: 1,0701; $D_4^{41,6}$: 1,0560; $D_4^{61,1}$: 1,0407; $D_4^{82,5}$: 1,0234. $[\alpha]_D^{20}$: —43,56°; $[\alpha]_D^{90}$: —41,35° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20,8}$: —55,8° (Alkohol; c = 5). Rotationsdispersion (λ = 589,3—435,6 mμ) der unverdünnten Substanz zwischen 20° und 90° und der alkoh. Lösung bei 20,8°: R., N.

2-Nitro-benzoesäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-[2-nitro-benzoat] $C_{17}H_{23}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 372; E I 152). *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzoesäure-äthylester mit l-Menthol in Gegenwart von Natrium auf 90° bei 10—30 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2056). — F: 64—65°. $[\alpha]_D^{15}$: —152,2° (Alkohol; c = 1,6).

2-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-phenylester], [2-Nitro-phenyl]-[2-nitro-benzoat] $C_{13}H_8O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (E I 152). *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 2-Nitro-benzoesäure und 2-Nitro-phenol in kaltem Pyridin (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* **129**, 190; *C.* **1924** II, 2152). — F: 125°.

[4-Nitro-phenyl]-[2-nitro-benzoat] $C_{13}H_8O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* **129**, 190; *C.* **1924** II, 2152). — Nadeln. F: 111°.

2-Nitro-benzoesäure-o-tolylester, o-Tolyl-[2-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-benzoylchlorid mit o-Kresol in 10%iger Natronlauge auf 30—40° (HÄNGGI, *Helv.* **4**, 24). — Mikroskopische Prismen (aus verd. Alkohol). F: 68—69°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, Alkohol, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff.

2-Nitro-benzoesäure-m-tolylester, m-Tolyl-[2-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HÄNGGI, *Helv.* **4**, 24). — Mikroskopische Prismen (aus verd. Alkohol). F: 58,5—60°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, mäßig in siedendem Petroläther.

2-Nitro-benzoesäure-p-tolylester, p-Tolyl-[2-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HÄNGGI, *Helv.* **4**, 24). — Mikroskopische Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 78—79,5° Leicht löslich in siedendem Eisessig, Alkohol, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff.

2-Nitro-benzoat des 1-Phenyl-cyclohexanols-(3) $C_{19}H_{19}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol oder Methanol). F: 70° (BOYD, CLIFFORD, PROBERT, *Soc.* **117**, 1388).

2-Nitro-benzoesäure-β-naphthylester, β-Naphthyl-[2-nitro-benzoat] $C_{17}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 2-Nitro-benzoesäure und β-Naphthol in kaltem Pyridin (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* **129**, 191; *C.* **1924** II, 2152). — Krystalle. F: 112°.

[2-Nitro-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_7N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2O$ (H 373; E I 152). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Cetylalkohol in Benzol bei 60°: RULE, PATERSON, *Soc.* **125**, 2163.

Rechtsdrehender α-[2-Nitro-benzoyloxy]-propionsäure-methylester, [2-Nitro-benzoyl]-[l(+)-milchsäure]-methylester $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von l(—)-Milchsäuremethylester (E II 3, 184) mit 2-Nitro-benzoylchlorid (PATTERSON, LAWSON, *Soc.* **1929**, 2049). — Krystalle (aus Petroläther). F: 36—37°. Kp_6: 175—180°. D_4^t zwischen 25,5° (1,2692) und 100° (1,2009): P., L. $[\alpha]_{579,0}^{24}$: +48,26° (unverdünnt). Rotationsdispersion zwischen 14° und 100° für λ = 435,8—671,6 mμ: P., L.

2-Nitro-benzoylchlorid $C_7H_4O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 373). *Darst.* Man erhitzt 2-Nitrobenzoesäure mit 5 Tln. Thionylchlorid, entfernt das überschüssige Thionylchlorid durch 4—5-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad unter Durchsaugen von Luft und destilliert unter vermindertem Druck (v. AUWERS, DANIEL, *J. pr.* [2] **110**, 259 Anm. 1). Man erwärmt 37,5 g sorgfältig getrocknete 2-Nitro-benzoesäure 1—1½ Stdn. auf dem Wasserbad mit 50 g PCl_5 und destilliert

das Phosphoroxychlorid und das entstandene 2-Nitro-benzoylchlorid unter vermindertem Druck ab (LOCKEMANN, REIN, *B.* **80** [1947], 488). Die Ausbeute beträgt bei beiden Verfahren ca. 85%. — F: 24—25° (v. AU., D.; L., R.). Kp_{12}: 148—151° (v. AU., D.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren in Gegenwart geringer Mengen Thionylchlorid (v. AU., D.). Unreine Präparate können sich bei der Destillation unter vermindertem Druck unter heftiger Explosion zersetzen; in Gegenwart von PCl_5 verläuft die Destillation gefahrlos (L., R.). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 526. Geschwindigkeit der Reaktion mit Isopropylalkohol bei 25°: NORRIS, GREGORY, *Am. Soc.* **50**, 1814. Gibt mit überschüssigem Diazomethan in Äther bei —5° 2-Nitro-benzoyldiazomethan (E II **7**, 605) und wenig ω-Chlor-2-nitro-acetophenon (ARNDT, EISTERT, PARTALE, *B.* **60**, 1366; A., *Z. ang. Ch.* **40**, 1101; A., EI., AMENDE, *B.* **61**, 1950). Gibt mit 2-Amino-selenophenol in Eisessig 2-[2-Nitro-phenyl]-benzselenazol (Syst. Nr. 4199); bei der Einw. auf die trockenen Zinksalze des 2-Amino-thiophenols und des 2-Amino-selenophenols erfolgt auch in der Kälte Explosion (BOGERT, STULL, *Am. Soc.* **49**, 2013). Beim Erhitzen mit Glykokoll auf 135° entsteht ein zwischen 175° und 190° schmelzendes, in Soda lösliches Produkt (v. AUWERS, CAUER, *B.* **61**, 2406).

2-Nitro-benzamid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ (H 373; E I 152). *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro-α-benzaldoxim oder 2-Nitro-β-benzaldoxim mit verd. Natronlauge (BRADY, GOLDSTEIN, *Soc.* **1926**, 1924). — Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak bei —33,5°: SMITH, *Am. Soc.* **49**, 2164.

2-Nitro-benzoesäure-methylamid, N-Methyl-2-nitro-benzamid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von N-Methyl-2-nitro-isobenzaldoxim (E II **7**, 187) mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* **1926**, 2414). Beim Schütteln von 2-Nitro-benzoylchlorid mit wäßr. Methylamin-Lösung (BR., D., *Soc.* **1926**, 2415). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 107°.

2-Nitro-benzaminoessigsäure, 2-Nitro-hippursäure $C_9H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 374). *B.* Durch Schütteln einer wäßr. Lösung von Glycin-hydrochlorid mit einer Lösung von 2-Nitro-benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von Magnesiumoxyd (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **170**, 211). Findet sich in geringer Menge im Harn von Hunden nach oraler Verabreichung von 2-Nitro-zimtsäure (CHRISTOMANOS, *H.* **176**, 74). — F: 191° (K., OE.).

[2-Nitro-benzoyl]-l(+)-glutaminsäure $C_{12}H_{12}O_7N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus l(+)-Glutaminsäure-hydrochlorid analog der vorangehenden Verbindung (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **170**, 210). — Nadeln (aus Wasser). F: 151°. $[\alpha]_D$: +74,5° (Alkohol; c = 4). — Wird im Organismus des Hundes nach Verfütterung nicht verändert.

2-Nitro-benzonitril $C_7H_4O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CN$ (H 374). *B.* Neben überwiegenden Mengen 3-Nitro-benzonitril und Spuren von 4-Nitro-benzonitril beim Behandeln von Benzonitril mit Salpetersäure bei 0° (BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* **1928**, 430). Aus 2-Nitro-α-benzaldoxim oder 2-Nitro-β-benzaldoxim durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester in 2n-Natronlauge in der Kälte (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **123**, 1196, 1198). Neben 2-Nitro-β-benzaldoxim bei Einw. von kalter 2n-Natronlauge auf O-Acetyl-2-nitro-β-benzaldoxim (BR., MCH., *Soc.* **127**, 2423). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Alkohol+Essigester 2-Amino-benzamid (RUPE, VOGLER, *Helv.* **8**, 836). Läßt sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösungen in siedendem Methanol oder Alkohol nicht verestern (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 172). Reagiert nicht mit Resorcin oder Phloroglucin bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid in Äther (YAMASHITA, *Bl. chem. Soc. Japan* **3**, 180; *C.* **1928** II, 1561).

H 374, Z. 3 v. u. nach „o-Azoxybenzonitril" füge hinzu „(REISSERT, GRUBE, *B.* **42**, 3711)."

2-Nitro-benzhydroximsäurechlorid $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CCl:N\cdot OH$ (H 375). *B.* Aus 2-Nitro-α-benzaldoxim durch Behandeln mit überschüssigem Nitrosylchlorid in absol. Äther unter Kühlung (RHEINBOLDT, *A.* **451**, 174). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 99—100°.

2-Nitro-benzoylhydrazin, 2-Nitro-benzhydrazid $C_7H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ (H 375; E I 152). *B.* Neben überwiegenden Mengen N.N'-Bis-[2-nitro-benzoyl]-hydrazin beim Eintragen von in Benzol gelöstem 2-Nitro-benzoylchlorid in eine Mischung von Hydrazinhydrat und Benzol (DANN, DAVIES, *Soc.* **1929**, 1054). — Liefert beim Erwärmen mit 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) und etwas verd. Salzsäure in Alkohol 2-[2-Nitro-benzoyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (v. AUWERS, *A.* **453**, 228); bei der Einw. auf das Semicarbazon des 1-Benzoyloxymethylen-cyclohexanons-(2) in siedendem Alkohol erhält man 1-[2-Nitro-benzoyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (v. AU., *A.* **453**, 228). Beim Erwärmen mit 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2) entsteht eine bei 137—140° schmelzende, grünlichgelbe, amorphe Substanz [vielleicht 2-Nitro-benzoylhydrazon des 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanons-(2)], die beim Erwärmen mit Alkohol und etwas Salzsäure in 7-Methyl-2-[2-nitro-benzoyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indazol übergeht (v. AU., *A.* **453**, 236).

3-Methyl-1-benzoyloxymethylen-cyclohexanon-(2)-[2-nitro-benzoylhydrazon] $C_{22}H_{21}O_5N_3$ $= O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C_6H_7(CH_3){:}CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Methyl-1-benzoyloxy-methylen-cyclohexanon-(2) und 2-Nitro-benzhydrazid in Alkohol bei Zimmertemperatur (v. AUWERS, *A.* **458**, 236). — Gelblichgrünes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 161°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Aceton und Benzol, mäßig in Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit Alkohol und wenig Salzsäure 7-Methyl-2-[2-nitro-benzoyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indazol.

N.N'-Bis-[2-nitro-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{10}O_6N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH-]_2$ (H 375). *B.* Beim Eintragen einer Mischung von Hydrazinhydrat und Benzol in eine Lösung von 2-Nitro-benzoylchlorid in Benzol; bei umgekehrter Arbeitsweise entsteht daneben 2-Nitro-benzoylhydrazin (DANN, DAVIES, *Soc.* **1929**, 1051, 1054). — Nadeln (aus Nitrobenzol), Tafeln (aus Eisessig). F: 298° (D., D.); verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel schwach (HELLER, DIETRICH, REICHARDT, *J. pr.* [2] **118**, 148). Unlöslich in Wasser (D., D.). — Wird beim Aufbewahren am Licht braun (D., D.).

3-Nitro-benzoesäure, m-Nitro-benzoesäure $C_7H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 376; E I 153). *B.* Bei der elektrolytischen Oxydation von 3-Nitro-toluol, 3-Nitro-benzylalkohol oder 3-Nitro-benzaldehyd an Platin-Anoden in Eisessig + Schwefelsäure (FICHTER, BONHÔTE, *Helv.* **3**, 405). Entsteht ferner aus 3-Nitro-benzaldehyd bei der Oxydation mit Luft in siedender Natronlauge (I. G. Farbenind., D.R.P. 494110; *C.* **1930** II, 2830; *Frdl.* **16**, 370), bei der Einw. von Stickstofftetroxyd in Chloroform (BASS, JOHNSON, *Am. Soc.* **46**, 460) und beim Kochen mit Quecksilber(II)-acetat und Natronlauge (HENRY, SHARP, *Soc.* **125**, 1049). Aus 3-Nitro-β-benzaldoxim-O-carbonsäureäthylester (E II 7, 195) (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **123**, 1197) und aus 3-Nitro-β-benzaldoxim-O-carbonsäure-α-naphthylamid (Syst. Nr. 1718) (BR., RIDGE, *Soc.* **123**, 2172) beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge. Entsteht aus Benzoesäure bei der Einw. einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Salpetersäure (D: 1,502) (VARMA, KULKARNI, *Am. Soc.* **47**, 145) und bei der Behandlung mit Stickstoffpentoxyd in Gegenwart von Phosphorpentoxyd in Tetrachlorkohlenstoff bei —15° bis —10° (COOPER, INGOLD, *Soc.* **1927**, 841).

Findet sich neben 3-Nitro-hippursäure im menschlichen Harn nach oraler Verabreichung von 3-Nitro-benzaldehyd (SHERWIN, HYNES, *J. biol. Chem.* **47**, 298).

Physikalische Eigenschaften. Über die Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen Modifikation vgl. SCHAUM, *A.* **462**, 206. Molekularwärme von fester 3-Nitro-benzoesäure zwischen 110,3° absol. (19,7 cal) und 343,7° absol. (50,0 cal): ANDREWS, *Am. Soc.* **48**, 1293; von fester 3-Nitro-benzoesäure bei 25°: 41,4 cal; beim Schmelzpunkt: 65,3 cal; von flüssiger 3-Nitro-benzoesäure beim Schmelzpunkt: 81,3 cal (A., LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* **48**, 1286). Schmelzwärme: 4620 cal/Mol (A., L., J.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: MARCHLEWSKI, MAYER, *Bl. Acad. polon.* [A] **1929**, 179; *C.* **1929** II, 2152.

Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,0204 Mol in 1 Liter Lösung (BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* **127**, 365), bei 25°: 0,344, bei 35°: 0,418, bei 42°: 0,515 g in 100 g Wasser (YAJNIK, JAIN, NATH, *J. indian chem. Soc.* **2**, 117; *C.* **1926** I, 569); zwischen 79,3° (4,57) und 104,8° (89,76 g in 100 g Lösung): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* **119**, 987. Mischbarkeit mit Wasser bei Drucken zwischen 5 und 125 kg/cm²: TIMMERMANS, *J. Chim. phys.* **20**, 506. Kritische Lösungstemperatur des Systems mit Wasser: 109,0° (SI., E.), 107,3° (TI.). Tripelpunkt des Systems mit Wasser: 76,8° (SI., E.). Löslichkeit in wäßr. Lösungen verschiedener anorganischer Salze bei 35°: Y., J., N. 100 g Chloroform lösen bei 20° 4,07 g (BAKER, INGOLD, *Soc.* **1926**, 2469; CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1929**, 2615). Löslichkeit (Mol in 1 Liter Lösung bei 25°) in trockenem Benzol: 0,1073, in mit Wasser gesättigtem Benzol: 0,1359 (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **131**, 180). Löslichkeit in Benzol zwischen 33° (1,95) und 121° (79,6) und in Heptan bei 103° (1,03) und 123,4° (2,07 g in 100 g Lösung): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* **119**, 983, 988. Einfluß von 2-Nitro-benzoesäure und Salicylsäure auf die Löslichkeit in Benzol: Sz. Löslichkeit in Alkohol bei 25°: 3,50 Mol in 1 Liter Lösung (BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* **127**, 365). Bei 25° lösen sich 3,21 g in 100 g Glycerin (KAILAN, LIPKIN, *M.* 48, 509). Flockende Wirkung des 3-Nitro-benzoat-Ions auf Eisenhydroxydsol: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786. Verteilung von 3-Nitro-benzoesäure bei 25° zwischen Wasser und Chloroform: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 229; SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* **33**, 1972; zwischen Wasser und Benzol: SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **131**, 179; zwischen Wasser und Toluol: SM., WH., *J. phys. Chem.* **33**, 1960; zwischen Wasser und Xylol: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 222; zwischen Wasser und Äther: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 623.

Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] **143**, 370. Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, S. 17; *C.* **1928** I, 166. Partialdruck des Dampfes über der gesättigten wäßrigen Lösung bei 100°: SIDGWICK, *Soc.* **117, 404**; SI., EWBANK, *Soc.* **119**, 998; vgl. VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569. Adsorption an Kohle aus wäßr. Lösung: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 69; Ж. **60**, 108; aus alkoh. Lösung: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 2708.

Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26**, 60; *C.* **1920** III, 82. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 1503; in wasserhaltigem Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 142; in Anilin bei Gegenwart von Diäthylbenzylamin, α-Picolin und symm. Kollidin bei 25°: G., JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110**, 257; vgl. a. G., *Ph. Ch.* **99**, 134. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 606. Scheinbares Reduktionspotential bei verschiedenem p_H bei 24°: CONANT, LUTZ, *Am. Soc.* **46**, 1261. EMK der Kette Silber/Silber-3-nitro-benzoat/3-Nitro-benzoesäure/Chinhydron (fest)/Platin bei 25°: BODFORSS, *Ph. Ch.* **102**, 51. Einfluß von 3-Nitro-benzoesäure auf die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoaminobenzol in Anilin-Lösung und von p.p'-Diazoamino-toluol in p-Toluidin-Lösung bei 45°: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110**, 252; Go., O., *Ph. Ch.* [A] **148**, 364.

Chemisches und biochemisches Verhalten. Bei der elektrolytischen Oxydation an Platin-Anoden in Eisessig + Schwefelsäure entsteht Oxalsäure (FICHTER, BONHÔTE, *Helv.* **3**, 405). Geschwindigkeit der Oxydation in alkal. Permanganat-Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, *Ж.* **61**, 656, 662; *C.* **1931** II, 428. Gibt beim Erwärmen mit Kaliumpersulfat in wäßr. Lösung hauptsächlich Salpetersäure, wenig Blausäure und sehr geringe Mengen Ammoniak (RICCA, *G.* **57**, 272). Wird bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (KARIYONE, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 515, 1—2; *C.* **1925** I, 2377) oder bei Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol bei 25—30° und 2,5—3 Atm. Druck (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* **49**, 1095) zu 3-Amino-benzoesäure hydriert. Reduktion zu 3-Amino-benzoesäure erfolgt auch bei ½-stdg. Erwärmen mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad (E. MÜLLER, *J. pr.* [2] **111**, 281; vgl. dagegen CURTIUS, *J. pr.* [2] **76** [1907], 234). Geschwindigkeit der Veresterung bei 25° in Gegenwart von Chlorwasserstoff mit Isobutylalkohol: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **124**, 30; mit absolutem und wasserhaltigem Glykol und Glycerin: KAILAN, LIPKIN, *M.* 48, 509; KAI., KRAKAUER, *M.* **49**, 354. 3-Nitro-benzoesäure gibt beim Kochen mit ca. 1,2 Mol Oxalylchlorid Oxalsäure-bis-[3-nitro-benzoesäure-anhydrid] (E I 154) (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40** [1918], 424); das Natriumsalz gibt in siedendem Benzol mit ½ Mol Oxalylchlorid [3-Nitro-benzoesäure]-anhydrid, mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid 3-Nitro-benzoylchlorid (A., ULICH, *Am. Soc.* **42**, 606).

Wird nach Verfütterung an Kaninchen unverändert wieder ausgeschieden (ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569). — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 386.

Mikrochemischer Nachweis, auch neben 2- und 4-Nitro-benzoesäure: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 365. Über Bestimmung neben 2- und 4-Nitro-benzoesäure durch Reduktion zu den entsprechenden Aminosäuren und nachfolgende Titration mit Brom vgl. FRANCIS, HILL, *Am. Soc.* **46**, 2505; BAKER, INGOLD, *Soc.* **1926**, 2469; BA., *Soc.* **1927**, 569. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* **55**, 1381; M., KRISTEN, *B.* **56**, 1946.

Salze der 3-Nitro-benzoesäure. Hydroxylaminsalz $C_7H_5O_4N + NH_2 \cdot OH$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 137° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. — Hydrazinsalz $C_7H_5O_4N + N_2H_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (E. MÜLLER, *J. pr.* [2] **111**, 280). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Natriumsalz $NaC_7H_4O_4N + 3H_2O$ (H 377; E I 153). Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Methanol: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26**, 60; *C.* **1920** III, 82. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 112; in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 133. — Bariumsalz $Ba(C_7H_4O_4N)_2 + 4H_2O$ (H 378). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,377, bei 100° 5,2 g wasserhaltiges Salz (BAKER, INGOLD, *Soc.* **1926**, 2469). — Eisen(III)-salze. Zur Konstitution vgl. WEINLAND, HERGET, *Ar.* **1924**, 171; REIHLEN, *Z. anorg. Ch.* **114**, 65. — $Fe_3(C_7H_4O_4N)_8OH$. *B.* Aus Eisen(III)-chlorid und Natrium-3-nitro-benzoat in Wasser (W., H., *Ar.* **1924**, 174). Fleischrotes Pulver. — $Fe_3(C_7H_4O_4N)_6(OH)_3$. *B.* Beim Aufbewahren des vorangehenden Salzes in Alkohol (W., H.). Fleischrotes Pulver. Geht beim Aufbewahren mit wäßrig-alkoholischen Mineralsäuren in die entsprechenden Salze $Fe_3(C_7H_4O_4N)_7(OH)Cl$ (braunrote Krystalle), $Fe_3(C_7H_4O_4N)_7(OH)(ClO_4) + H_2O$ (rotbraune Krystalle) und $Fe_3(C_7H_4O_4N)_6(OH)_2(NO_3)$ (rotbraune Krystalle) über (W., H.).

3-Nitro-benzoesäure-methylester, Methyl-[3-nitro-benzoat] $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 378; E I 153). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von 3-Nitro-benzonitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 172). — Wird bei Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol bei 25—30° und 2,5—3 Atm. Druck rasch zu 3-Amino-benzoesäure-methylester hydriert (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* **49**, 1095).

3-Nitro-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[3-nitro-benzoat] $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 378; E I 154). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von 3-Nitro-benzonitril in absol. Alkohol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 172). — F: 47°

(AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 432). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* 450, 18; *Ar.* 1929, 544.

3-Nitro-benzoesäure-butylester, Butyl-[3-nitro-benzoat] $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Flüssigkeit (BRILL, *Am. Soc.* 48, 1323).

[β.β.β-Trichlor-tert.-butyl]-[3-nitro-benzoat], 3-Nitro-benzoat des Acetonchloroforms, Chloreton-[3-nitro-benzoat] $C_{11}H_{10}O_4NCl_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CCl_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von gepulvertem Chloreton-benzoat in überschüssige starke Salpetersäure unterhalb 50° (ALDRICH, BLANNER, *Am. Soc.* 44, 1761). Beim Erwärmen von Chloreton mit 1 Mol 3-Nitro-benzoylchlorid (A., BL.). — Plättchen (aus Alkohol). F: 87°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig.

[β.β.β-Tribrom-tert.-butyl]-[3-nitro-benzoat], 3-Nitro-benzoat des Acetonbromoforms, Brometon-[3-nitro-benzoat] $C_{11}H_{10}O_4NBr_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CBr_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ALDRICH, BLANNER, *Am. Soc.* 44, 1761). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

3-Nitro-benzoesäure-[d-octyl-(2)-ester], 3-Nitro-benzoat des rechtsdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{15}H_{21}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. Blaßgelbe Flüssigkeit. Kp_{18}: 212° (RULE, NUMBERS, *Soc.* 1926, 2121). $D_4^{24,1}$: 1,0725; D_4^{41}: 1,0587; $D_4^{57,4}$: 1,0453; $D_4^{83,8}$: 1,0238. $[\alpha]_D^{20}$: +38,61°; $[\alpha]_D^{90}$: +34,74° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20,2}$: +36,9° (Alkohol; c = 5). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 20° und 90° und der alkoh. Lösung bei 20,2° (λ = 589,3, 578,0 und 546,1 mμ): R., N.

3-Nitro-benzoesäure-cyclohexylester, Cyclohexyl-[3-nitro-benzoat] $C_{13}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{11}$. Flüssig (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 126; *C.* 1927 II, 1562).

3-Nitro-benzoat des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{14}H_{17}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Flüssig (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 129; *C.* 1927 II, 1562).

3-Nitro-benzoat des dl-trans(?)-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{14}H_{17}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Flüssig (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* 62, 132; *C.* 1927 II, 1562).

3-Nitro-benzoesäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-[3-nitro-benzoat] $C_{17}H_{23}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (H 378; E I 154). *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzoesäure-äthylester mit einer Lösung von Natrium in l-Menthol auf 90° bei 10—30 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 121, 2056). — Kp_{10}: 228°. $[\alpha]_D^{15}$: —77,5° (Alkohol; c = 1,6).

3-Nitro-benzoesäure-dl(?)-isobornylester $C_{17}H_{21}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoesäure und dl(?)-Isoborneol in Pyridin (MEERWEIN, *A.* 453, 46). — Tafeln (aus Methanol). F: 78—78,5°. — Verändert sich nicht bei 1/2-stdg. Kochen mit Cymol (M., *A.* 453, 30). Lagert sich in Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid in verschiedenen Lösungsmitteln bei höherer Temperatur in das 3-Nitro-benzoat des Camphenhydrats (s. u.) um, das sofort weiter in Camphen und 3-Nitro-benzoesäure zerfällt; Geschwindigkeit dieser Reaktion in Benzol bei 180°, in Brombenzol bei 155° und in Nitrobenzol und Benzonitril bei 100°: M., *A.* 453, 31.

3-Nitro-benzoat des Camphenhydrats $C_{17}H_{21}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Durch Kochen von Camphenhydrat mit Kalium in Toluol und Umsetzung der entstandenen Kaliumverbindung mit 3-Nitro-benzoylchlorid in Äther unter Kühlung (MEERWEIN, *A.* 453, 46). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 86—86,5°. — Zerfällt bei 1/2-stdg. Kochen mit Cymol quantitativ in Camphen und 3-Nitro-benzoesäure (M., *A.* 453, 30). Lagert sich bei Gegenwart von Zinn(IV)-chlorid in organischen Lösungsmitteln bei 20° rasch in 3-Nitro-benzoesäure-isobornylester um (M., *A.* 453, 31).

3-Nitro-benzoesäure-phenylester, Phenyl-[3-nitro-benzoat] $C_{13}H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Phenol mit 1 Mol 3-Nitro-benzoylchlorid auf 95° (BERNOULLI, GOAR, *Helv.* 9, 751, 762) oder mit [3-Nitro-benzoesäure]-anhydrid in 1%iger Natronlauge auf 95° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 1007). — Blättchen (aus Alkohol). F: 97,5—98° (B., G.), 99° (AU., TH.). Leicht löslich in Äther (AU., TH.).

3-Nitro-benzoesäure-[2.4-dichlor-phenylester], [2.4-Dichlor-phenyl]-[3-nitro-benzoat] $C_{13}H_7O_4NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_3Cl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116° (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* 1929, 522). — Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 30° 3-Nitro-benzoesäure-[4.6-dichlor-3-nitro-phenylester].

3-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-phenylester], [2-Nitro-phenyl]-[3-nitro-benzoat] $C_{13}H_8O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 379). *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 3-Nitro-benzoesäure und 2-Nitro-phenol in kaltem Pyridin (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* 129, 190; *C.* 1924 II, 2152). — F: 129°.

3-Nitro-benzoesäure-[4.6-dichlor-2-nitro-phenylester] $C_{13}H_6O_6N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NO_2$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-2-nitro-phenol und 3-Nitro-benzoylchlorid (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* 1929, 522). — Prismen (aus Alkohol). F: 149—150°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

3-Nitro-benzoesäure-[4.6-dichlor-3-nitro-phenylester] $C_{13}H_6O_6N_2Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NO_2$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-3-nitro-phenol und 3-Nitro-benzoylchorid in warmer alkalischer Lösung (GROVES, TURNER, SHARP, *Soc.* **1929**, 522). Durch Nitrierung von [2.4-Dichlor-phenyl]-benzoat, [4.6-Dichlor-3-nitro-phenyl]-benzoat oder [2.4-Dichlor-phenyl]-[3-nitro-benzoat] mit Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 30° (GR., T., SH., *Soc.* **1929**, 521, 522). — Blättchen (aus Alkohol). F: 154°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

3-Nitro-benzoesäure-o-tolylester, o-Tolyl-[3-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Kresol und 3-Nitro-benzoylchlorid in 10%iger Natronlauge bei 30—40° (HÄNGGI, *Helv.* **4**, 24). — Mikroskopische Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 96,5—97,5°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht in siedendem Alkohol.

3-Nitro-benzoesäure-m-tolylester, m-Tolyl-[3-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HÄNGGI, *Helv.* **4**, 24). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 63—64°. In der Hitze leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Aceton, mäßig in Petroläther.

3-Nitro-benzoesäure-p-tolylester, p-Tolyl-[3-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (HÄNGGI, *Helv.* **4**, 25). — Prismen (aus Aceton + Wasser). F: 77—78°. In der Hitze leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Aceton, mäßig in Petroläther.

3-Nitro-benzoesäure-benzylester, Benzyl-[3-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und Benzylalkohol in trockenem Äther (SHONLE, ROW, *Am. Soc.* **43**, 364). Beim Erhitzen eines Gemisches aus 3-Nitro-benzoesäure, Natrium-3-nitro-benzoat und Benzylchlorid auf 170—180° (SH., R., *Am. Soc.* **43**, 365). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{760}: 308°.

α-Amyrin-[3-nitro-benzoat] $C_{37}H_{53}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{30}H_{49}$. Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 233° (DISCHENDORFER, *M.* **46**, 405). $[\alpha]_D^{20}$: +98,2° (Benzol; p = 3). Leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester und Benzol, schwer in Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, Methanol und Petroläther. Thermische Analyse des Systems mit β-Amyrin-[3-nitro-benzoat] (Mischkrystallbildung): D., *M.* **46**, 408. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. Die Lösung in Chloroform gibt auf Zusatz von wenig Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure eine schwache rote Färbung.

β-Amyrin-[3-nitro-benzoat] $C_{37}H_{53}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{30}H_{49}$. Blättchen (aus Eisessig), Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 100° schwach gelblich; F: 236° (DISCHENDORFER, *M.* **46**, 406). $[\alpha]_D^{20}$: +96,1° (Benzol; p = 2,4). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, schwer in siedendem Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Aceton, Methanol und Petroläther. Thermische Analyse des Systems mit α-Amyrin-[3-nitro-benzoat] (Mischkrystallbildung): D., *M.* **46**, 408. — Die Lösung in Chloroform gibt auf Zusatz von wenig Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure eine blaustichig rote Färbung.

3-Nitro-benzoesäure-β-naphthylester, β-Naphthyl-[3-nitro-benzoat] $C_{17}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 3-Nitro-benzoesäure und β-Naphthol in kaltem Pyridin (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* **129**, 191; *C.* **1924** II, 2152). — Nadeln. F: 134°.

6-Chlor-naphthol-(2)-[3-nitro-benzoat] $C_{17}H_{10}O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus 6-Chlor-naphthol-(2) und 3-Nitro-benzoylchlorid in 10%iger Natronlauge bei 50—60° (RUGGLI, Mitarb., *Helv.* **12**, 1049). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146—147°.

8-Chlor-naphthol-(2)-[3-nitro-benzoat] $C_{17}H_{10}O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RUGGLI, Mitarb., *Helv.* **12**, 1050). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 176°.

3-Nitro-benzoat des 1-[4-Oxy-phenyl]-hydrindens $C_{22}H_{17}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CH_2}\!>\!CH_2$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 96—97° (COURTOT, *C. r.* **187**, 662).

3-Nitro-benzoat des „Dimethylaminotriäthylenalkohols“ $C_{15}H_{22}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{15}H_{22}O_6N_2 + HCl$. *B.* Aus „Dimethylaminotriäthylenalkohol“ (E II 4, 719) und 3-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] **41**, 1053). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 83—84°.

β-[3-Nitro-benzoyloxy]-β'-dimethylamino-diäthyläther $C_{13}H_{18}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{13}H_{18}O_5N_2 + HCl$. *B.* Aus β-Oxy-β'-dimethylamino-diäthyläther und 3-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] **41**, 1052). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 142°. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, sehr schwer in Benzol.

[β-Dimethylamino-äthyl]-[β-(3-nitro-benzoyloxy)-β-methyl-butyl]-äther $C_{16}H_{24}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{16}H_{24}O_5N_2 + HCl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] 41, 1056). Nadeln (aus Alkohol). F: 96°.

Nitrohydrochinon-bis-[3(?)-nitro-benzoat] $C_{20}H_{11}O_{10}N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Nitrohydrochinon-dibenzoat beim Behandeln mit konz. Salpetersäure in der Kälte (KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* 4, 945). — Krystalle (aus Eisessig). F: 214° bis 215°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

2.6-Dinitro-hydrochinon-4-[3-nitro-benzoat] $C_{13}H_7O_9N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Behandlung von 2-Nitro-hydrochinon-4-benzoat oder 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-benzoat mit konz. Salpetersäure unter Eiskühlung (KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* 4, 945). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Das Natriumsalz ist ziegelrot.

2.6-Dinitro-hydrochinon-bis-[3-nitro-benzoat] $C_{20}H_{10}O_{12}N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Hydrochinon-dibenzoat und kalter konzentrierter Salpetersäure (KEHRMANN, SANDOZ, MONNIER, *Helv.* 4, 946). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 158—159°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, unlöslich in kalten Alkalilaugen.

6-[3-Nitro-benzoyloxy]-3.4'-dimethyl-diphenyläther $C_{21}H_{17}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Oxy-3.4'-dimethyl-diphenyläther und 3-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin bei 70° (PUMMERER, MELAMED, PUTTFARCKEN, *B.* 55, 3130). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal. F: 80°. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, leicht in Äther und in heißem Alkohol und Petroläther.

Betulin-bis-[3-nitro-benzoat] $C_{44}H_{56}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2C_{30}H_{48}$. Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 267—268° (unkorr.) (DISCHENDORFER, GRILLMAYER, *M.* 47, 244). $[\alpha]_D^{15}$: +38,4° (Chloroform; p = 1,6). Fast unlöslich in Aceton, Petroläther, Äther und Essigester, schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, löslich in siedendem Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin, leicht löslich in Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

Glycerin-tris-[3-nitro-benzoat] $C_{24}H_{17}O_{12}N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Umsetzung von Glycerin mit je 3 Mol 3-Nitro-benzoylchlorid und Chinolin in wenig Chloroform bei 40° unter Ausschluß von Feuchtigkeit (STATHER, *B.* 57, 1392). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 130° (korr.). Leicht löslich in warmem Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester, schwer in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

3-Nitro-benzoesäure-[α-brom-benzylester], [α-Brom-benzyl]-[3-nitro-benzoat] $C_{14}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylbromid und Benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 94—96°.

Benzoesäure-[3-nitro-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 380). *B.* Läßt sich aus Benzoylchlorid und 3-nitro-benzoesaurem Natrium nur in Aceton-Lösung unter Kühlung herstellen (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 1003; vgl. *B.* 57, 426).

[3-Nitro-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_7N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ (H 380; E I 154). *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 3-Nitro-benzoesäure mit 20 Tln. Acetanhydrid (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* 57, 432). Beim Kochen von Natrium-3-nitro-benzoat mit $^1/_2$ Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 607). Über die Bildung durch Einw. von Basen auf 3-Nitro-benzoylchlorid (E I 154) vgl. a. STATHER, *B.* 57, 1393. — Prismen (aus Methanol oder Aceton + Wasser). F: 159—160° (AU., TH.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Chloroform und in warmem Benzol (AU., TH.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol und mit Cetylalkohol in Benzol bei 60°: RULE, PATERSON, *Soc.* 125, 2162. Gibt beim Kochen mit 1,5—2,5 Mol Oxalylchlorid 3-Nitro-benzoylchlorid (AD., U., *Am. Soc.* 42, 606).

O-[3-Nitro-benzoyl]-[l(+)-milchsäure]-methylester $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von l(—)-Milchsäuremethylester (E II 3, 184) mit 3-Nitro-benzoylchlorid (PATTERSON, LAWSON, *Soc.* 1929, 2050). — Siedet unter 8 mm Druck bei 180° bis 196°, anscheinend unter Racemisierung.

Trimethyl-[β-(3-nitro-benzoyloxy)-äthyl]-ammoniumhydroxyd, [3-Nitro-benzoyl]-cholin $C_{12}H_{18}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1138.

[γ-Diäthylamino-propyl]-[3-nitro-benzoat] $C_{14}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. — Hydrochlorid. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und γ-Diäthylamino-propylalkohol in Benzol (KAMM, *Am. Soc.* 42, 1032). F: 139—140°.

Tris-[3-nitro-benzoyl]-[N-cerebronyl-sphingosin] $C_{63}H_{92}O_{13}N_4$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH:CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot [CH_2]_{21} \cdot CH_3$ [1]). *B.* Aus N-Cerebronyl-sphingosin (vgl. E II 4, 758) und 3-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin + Chloroform (KLENK, *H.* 158, 81). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97°. Leicht löslich in Äther und Aceton.

Bis-[3-nitro-benzoyl]-peroxyd, 3.3'-Dinitro-dibenzoylperoxyd $C_{14}H_8O_8N_2$ = $[O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O-]_2$ (H 381; E I 154). Darstellung durch Nitrierung von Dibenzoylperoxyd mit Salpeterschwefelsäure (H 381; E I 154): GELISSEN, HERMANS, *B.* 58, 293. — Liefert bei längerem Kochen mit Benzol 3-Nitro-benzoesäure, 3-Nitro-diphenyl, Kohlendioxyd und geringe Mengen harziger Produkte.

3-Nitro-benzoylchlorid $C_7H_4O_3NCl$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 381). *B.* Beim Kochen von Natrium-3-nitro-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol oder von [3-Nitro-benzoesäure]-anhydrid mit 1,5—2,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 606). Neben sehr wenig 4-Nitro-benzoylchlorid durch Einw. von Stickstoffpentoxyd auf Benzoylchlorid in Gegenwart von Phosphorpentoxyd in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (COOPER, INGOLD, *Soc.* 1927, 839). Zur Bildung aus 3-Nitro-benzoesäure durch Behandlung mit Thionylchlorid (H 381) vgl. MCMASTER, AHMANN, *Am. Soc.* 50, 147. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 526. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* 130, 665; der Reaktion mit Phenol bei 95°: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* 9, 751. Gibt mit überschüssigem Diazomethan in Äther eine Verbindung $C_8H_6O_3NCl$ (stechend riechende braune Prismen aus Alkohol + Benzol, F: 97°), die sich mit Natriumacetat in Alkohol zu einer Verbindung $C_{10}H_9O_5N$ (braune Nadeln aus Alkohol; F: 119°) umsetzt (DALE, NIERENSTEIN, *B.* 60, 1027). Liefert beim Verschmelzen mit dem Zinksalz des 2-Amino-selenophenols bei 100° 2-[3-Nitro-phenyl]-benzselenazol (BOGERT, STULL, *Am. Soc.* 49, 2013).

3-Nitro-benzoylbromid $C_7H_4O_3NBr$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COBr$. *B.* Beim Kochen von Natrium-3-nitro-benzoat mit Phosphorpentabromid oder Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 609, 610). — Gelbliche Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 42—43°. Kp_{18}: 165—167°.

3-Nitro-benzamid $C_7H_6O_3N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 381; E I 155). *B.* Neben 3-Nitro-β-benzaldoxim bei mehrstündigem Erwärmen von 3-Nitro-α-benzaldoxim mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRADY, WHITEHEAD, *Soc.* 1927, 2936). Bei der Einw. von Ammoniumcyanid auf 3.3'-Dinitro-benzil in verd. Alkohol unter Kühlung (DAKIN, HARINGTON, *J. biol. Chem.* 55, 491). Zur Bildung durch Nitrierung von Benzamid (H 381) vgl. COOPER, INGOLD, *Soc.* 1927, 841.

3-Nitro-benzoesäure-methylamid, N-Methyl-3-nitro-benzamid $C_8H_8O_3N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ (H 381). *B.* Aus 3-Nitro-benzaldoxim-N-methyläther beim Erwärmen mit Acetanhydrid oder beim Erhitzen des Hydrochlorids auf 168—170° (BRADY, DUNN, *Soc.* 1926, 2414, 2416).

3-Nitro-benzoesäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-3-nitro-benzamid $C_9H_{10}O_3N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid und Dimethylamin in verd. Kalilauge (SPÄTH, MOSETTIG, *A.* 433, 151) oder in kalter 2n-Natronlauge bei Gegenwart von Äther (BRADY, PEAKIN, *Soc.* 1929, 2270). — Krystalle (aus Benzin), Prismen (aus Petroläther). F: 84—85° (SP., M.), 81° (B., P.).

3-Nitro-benzoesäure-isoamylamid, N-Isoamyl-3-nitro-benzamid $C_{12}H_{16}O_3N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. Krystalle. F: 81—82° (SPÄTH, PROKOPP, *B.* 57, 479).

4-[3-Nitro-benzamino]-2-methyl-buten-(2), N-[γ.γ-Dimethyl-allyl]-3-nitro-benzamid $C_{12}H_{14}O_3N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 100° (SPÄTH, SPITZY, *B.* 58, 2278).

N-[γ.γ-Dimethyl-allyl]-N'.N''-bis-[3-nitro-benzoyl]-guanidin, Bis-[3-nitro-benzoyl]-galegin $C_{20}H_{19}O_6N_5$ = $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH)_2C:N \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Galegin (E II 4, 672) und 3-Nitro-benzoylchlorid in alkal. Lösung (SPÄTH, SPITZY, *B.* 58, 2279). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163—164°.

3-Nitro-benzaminoessigsäure, 3-Nitro-hippursäure $C_9H_8O_5N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 383). *B.* Findet sich neben 3-Nitro-benzoesäure im menschlichen Harn nach Einnahme von 3-Nitro-benzaldehyd (SHERWIN, HYNES, *J. biol. Chem.* 47, 298).

---

[1]) Zur Konstitution des Sphingosins vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] CARTER, Mitarb., *J. biol. Chem.* 170 [1947], 285; *Chem. Abstr.* 42 [1948], 118.

3-Nitro-hippursäure-azid $C_9H_7O_4N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$ (E I 156). Liefert beim Kochen mit Anilin oder beim Behandeln mit Anilin in kaltem Benzol 3-Nitro-hippursäure-anilid (E I 12, 285); beim Kochen mit Anilin in Benzol entsteht N-[3-Nitro-hippenyl]-N'-phenyl-harnstoff (E I 12, 233) (CURTIUS, *J. pr.* [2] 89 [1914], 493).

[α-(3-Nitro-benzamino)-butyryl]-glycin $C_{13}H_{15}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-[α-Amino-butyryl]-glycin in verd. Natronlauge und 3-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (ABDERHALDEN, HERRMANN, *Fermentf.* 10, 149; *C.* 1929 I, 2313). — Krystalle (aus Wasser). F: 204°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., H., *Fermentf.* 10, 155. — Wird durch Erepsin nicht gespalten. Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin-Kinase: A., H., *Fermentf.* 10, 156, 157.

[3-Nitro-benzoyl]-l(—)-asparagin $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid in Äther und l(—)-Asparagin bei Gegenwart von 1 n-Natronlauge (BERLINGOZZI, *G.* 57, 818). — Krystalle. F: 176°. Schwer löslich in Wasser. — Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +12,6° (Wasser; p = 4).

[3-Nitro-benzoyl]-d(+)-asparagin $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog [3-Nitro-benzoyl]-l(—)-asparagin (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] 7, 1039). — F: 176°. $[M]_D^{20}$: —35,1°.

[3-Nitro-benzoyl]-dl-asparagin $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus gleichen Teilen der optischen Antipoden in alkal. Lösung (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] 7, 1039). — Tafeln (aus Wasser). F: 191° (Zers.).

1.3-Bis-[3-nitro-benzamino]-propan, N.N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-trimethylendiamin $C_{17}H_{16}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Trimethylendiamin und 3-Nitro-benzoylchlorid in verd. Natronlauge (WREDE, FANSELOW, STRACK, *H.* 161, 71; vgl. WREDE, *H.* 153, 312). — Nadeln (aus Pyridin + Wasser). F: 212—213°.

1.4-Bis-[3-nitro-benzamino]-butan, N.N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-tetramethylendiamin, N.N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-putrescin $C_{18}H_{18}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STRACK, FANSELOW, *H.* 180, 156). — Krystalle (aus Pyridin). F: 246° (unkorr.).

N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[3-nitro-benzoyl]-tetramethylendiamin, N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[3-nitro-benzoyl]-putrescin $C_{20}H_{22}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot [CH_2]_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WREDE, FANSELOW, STRACK, *H.* 163, 225). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 118°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

N-[γ-(3-Nitro-benzamino)-propyl]-N.N'-bis-[3-nitro-benzoyl]-tetramethylendiamin, Tris-[3-nitro-benzoyl]-spermidin $C_{28}H_{28}O_9N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Spermidin (E II 4, 704) und 3-Nitro-benzoylchlorid in 1 n-Natronlauge (DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING, *Biochem. J.* 21, 100). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—150°.

Tetrakis-[3-nitro-benzoyl]-spermin $C_{38}H_{38}O_{12}N_8 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot [CH_2]_4\cdot N(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$(?). *B.* Aus Spermin (E II 4, 704) und 3-Nitro-benzoylchlorid in Natronlauge oder besser in Natriumdicarbonat-Lösung (WREDE, *H.* 138, 130). — Gelbliche Plättchen (aus Alkohol). F: 171° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

1.2-Bis-[3-nitro-benzamino]-butan $C_{18}H_{18}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog 1.3-Bis-[3-nitro-benzamino]-propan (s. o.) (STRACK, FANSELOW, *H.* 180, 158). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (unkorr.).

1.3-Bis-[3-nitro-benzamino]-butan $C_{18}H_{18}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (STRACK, FANSELOW, *H.* 180, 157). — Nadeln (aus Pyridin + Wasser). F: 199° (unkorr.).

2.3-Bis-[3-nitro-benzamino]-butan vom Schmelzpunkt 238° $C_{18}H_{18}O_6N_4 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)—]_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Neben dem bei 320° schmelzenden Stereoisomeren aus 2.3-Diamino-butan[1]) und 3-Nitro-benzoylchlorid in ca. 5%iger Natronlauge (STRACK, FANSELOW, *H.* 180, 157). — Krystalle (aus Methanol). F: 238° (unkorr.). Löslich in warmem Methanol.

2.3-Bis-[3-nitro-benzamino]-butan vom Schmelzpunkt 320° $C_{18}H_{18}O_6N_4 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)—]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Pyridin + Wasser). F: 320° (unkorr.) (STRACK, FANSELOW, *H.* 180, 157). Löslich in Pyridin, unlöslich in Methanol.

1.2-Bis-[3-nitro-benzamino]-2-methyl-propan $C_{18}H_{18}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Aus 1.2-Diamino-2-methyl-propan und 3-Nitro-benzoylchlorid in ca. 5%iger Natronlauge

---

[1]) Vgl. dazu S. 188 Anm.

(STRACK, FANSELOW, *H.* **180**, 160). — Krystalle (aus Methanol). F: 145° (unkorr.). — Geht beim Kochen mit Alkohol in eine bei 174° schmelzende isomere Verbindung $C_{18}H_{18}O_6N_4$ über.

1.3-Bis-[3-nitro-benzamino]-2-methyl-propan $C_{18}H_{18}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 1.3-Diamino-2-methyl-propan und 3-Nitro-benzoylchlorid in ca. 5%iger Natronlauge (STRACK, FANSELOW, *H.* **180**, 159). — Krystalle (aus Pyridin). F: 182° (unkorr.).

1.5-Bis-[3-nitro-benzamino]-pentan, N.N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-pentamethylendiamin, N.N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-cadaverin $C_{19}H_{20}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WREDE, *H.* **188**, 132). — Gelbliche Nadeln. F: 188° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

γ-[Propyl-(3-nitro-benzoyl)-amino]-propylarsonsäure $C_{13}H_{19}O_6N_2As = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot AsO_3H_2$. *B.* Aus γ-Propylamino-propylarsonsäure und 3-Nitrobenzoylchlorid in alkal. Lösung (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2441). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132—134°.

γ-[n-Hexyl-(3-nitro-benzoyl)-amino]-propylarsonsäure $C_{16}H_{25}O_6N_2As = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N([CH_2]_5\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot AsO_3H_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2442). — Tafeln. F: 118—120°.

3-Nitro-benzonitril $C_7H_4O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CN$ (H 385; E I 156). *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von Benzonitril (H 385) vgl. BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* **1928**, 430; FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 2239. Neben wenig 3-Nitro-anilin beim Eintragen von 3-Nitro-benzaldehyd in eine Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol und Zufügen von wenig konz. Schwefelsäure in der Kälte (SCHMIDT, *Acta Acad. Abo.* **2**, Nr. 7, S. 37; *C.* **1925** I, 1573). Aus 3-Nitro-β-benzaldoxim bei der Einw. von Acetylchlorid in Pyridin bei 0° (BRADY, MCHUGH, *Soc.* **127**, 2421) oder bei der Umsetzung mit Chlorameisensäureäthylester in 2n-Natronlauge in der Kälte (BR., MCH., *Soc.* **123**, 1198). Neben 3-Nitro-β-benzaldoxim bei der Hydrolyse von 3-Nitro-β-benzaldoxim-O-acetat mit kalter 2n-Natronlauge (BR., MCH., *Soc.* **127**, 2423; HAUSER, SULLIVAN, *Am. Soc.* **55** [1933], 4613). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester + verd. Alkohol ein amorphes Produkt, das beim Behandeln mit Acetanhydrid in 3-Acetamino-benzaldehyd übergeht (RUPE, VOGLER, *Helv.* **8**, 835). Gibt beim Kochen mit Methanol oder Alkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoff 3-Nitro-benzoesäure-methylester bzw. -äthylester (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 172).

3-Nitro-benzamidin $C_7H_7O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (H 386; E I 156). *B.* Durch Eintragen von Benzamidinnitrat in konz. Schwefelsäure unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbad (FORSYTH, NIMKAR, PYMAN, *Soc.* **1926**, 802). — $C_7H_7O_2N_3 + HCl$. F: 251° (korr.).

N.N.N'-Trimethyl-3-nitro-benzamidin $C_{10}H_{13}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf N.N.N'-Trimethyl-benzamidin-nitrat erst in der Kälte, zuletzt bei 100° (FORSYTH, NIMKAR, PYMAN, *Soc.* **1926**, 803). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 3-Nitro-benzoesäure. — $C_{10}H_{13}O_2N_3 + HI$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 243° bis 246° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in Aceton.

dl-Piperiton-α-oxim-[3-nitro-benzoat] $C_{17}H_{20}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_6(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Piperiton-α-oxim und 3-Nitro-benzoylchlorid in Äther (READ, SMITH, BENTIVOGLIO, *Soc.* **121**, 592). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104—105°.

3-Nitro-α-benzaldoxim-[3-nitro-benzoat] (?) $C_{14}H_9O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$(?). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 3-Nitro-α-benzaldoxim mit Jod und Sodalösung in Benzol + Äther (CIUSA, PARISI, *G.* **53**, 670). — Nadeln (aus Eisessig). F: 180°.

N-[3-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-äthylester, N-[3-Nitro-benzoyloxy]-urethan $C_{10}H_{10}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Carbhydroxamsäureäthylesters und 3-Nitro-benzoylchlorid in Äther (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 424, 426). — Krystalle (aus Ligroin). F: 88—89°. — $AgC_{10}H_9O_6N_2$. Ist in Gegenwart von Äther gelb, in trockenem Zustand farblos. Schwer löslich in Chloroform und Benzol (mit gelber Farbe), unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Ligroin.

N-[3-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-propylester $C_{11}H_{12}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Äthylester (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 426). — Krystalle (aus Ligroin). F: 59°. — $AgC_{11}H_{11}O_6N_2$. Gleicht dem Silbersalz des Äthylesters.

N-[3-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-butylester $C_{12}H_{14}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Äthylester (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 426). — Krystalle (aus Ligroin). F: 44°. — $AgC_{12}H_{13}O_6N_2$. Gleicht dem Silbersalz des Äthylesters.

N-[3-Nitro-benzoyloxy]-N-äthyl-carbamidsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des N-[3-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-äthylesters und Äthyljodid in Äther, Chloroform oder Ligroin unter Ausschluß von Licht (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 426). — Krystalle (aus Äther und Ligroin). F: 67—68°.

N-[3-Nitro-benzoyloxy]-N-äthyl-carbamidsäure-propylester $C_{13}H_{16}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 426). — Krystalle (aus Äther und Ligroin). F: 38°.

N-[3-Nitro-benzoyloxy]-N-äthyl-carbamidsäure-butylester $C_{14}H_{18}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 426). — Krystalle (aus Äther und Ligroin). F: 57°.

3-Nitro-benzhydroxamsäure $C_7H_6O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ (H 387). Setzt sich mit Äthylenoxyd bei Zimmertemperatur nicht um (JONES, BURNS, *Am. Soc.* **47**, 2973).

3-Nitro-benzhydroximsäurechlorid $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl:N \cdot OH$ (H 388). *B.* Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf 3-Nitro-α- oder β-benzaldoxim in absol. Äther unter Kühlung (RHEINBOLDT, *A.* **451**, 175). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 99,5—100° (RH.). — Liefert bei der Einw. von Dimethylamin in kaltem Alkohol N.N-Dimethyl-3-nitro-benzamidoxim (s. u.) und Bis-[3-nitro-phenyl]-furoxan (Syst. Nr. 4496) (BRADY, PEAKIN, *Soc.* **1929**, 2269).

Methyläther des 3-Nitro-benzhydroximsäurechlorids $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf O-Methyl-3-nitro-benzamidoxim (s. u.) in konz. Salzsäure (BRADY, PEAKIN, *Soc.* **1929**, 2270). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 51°.

N.N-Dimethyl-3-nitro-benzamidoxim $C_9H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben Bis-[3-nitro-phenyl]-furoxan bei der Einw. von Dimethylamin auf 3-Nitro-benzhydroximsäurechlorid (s. o.) in absol. Alkohol unter Eiskühlung (BRADY, PEAKIN, *Soc.* **1929**, 2269). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 160°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform. Löslich in verd. Säuren, unlöslich in 2n-Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit Methyljodid und Silberoxyd in Benzol 3-Nitro-benzoesäure-dimethylamid und N-Methyl-hydroxylamin. Gibt mit Natriumäthylat-Lösung eine tiefrote Färbung, die beim Zufügen von Wasser verschwindet.

N-Methyl-N-äthyl-3-nitro-benzamidoxim $C_{10}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Methyläthylamin auf 3-Nitro-benzhydroximsäurechlorid in Alkohol unter Eiskühlung (BRADY, PEAKIN, *Soc.* **1929**, 2271). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 123°.

O-Methyl-3-nitro-benzamidoxim $C_8H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 3-Nitro-benzamidoxim und Dimethylsulfat in Natronlauge (BRADY, PEAKIN, *Soc.* **1929**, 2270). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 75°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung und konz. Salzsäure den Methyläther des 3-Nitro-benzhydroximsäurechlorids (s. o.).

N.N-Dimethyl-O-benzoyl-3-nitro-benzamidoxim $C_{16}H_{15}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-3-nitro-benzamidoxim und Benzoylchlorid in 2n-Natronlauge (BRADY, PEAKIN, *Soc.* **1929**, 2270). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 152°.

N.N-Dimethyl-3-nitro-benzamidoxim-O-carbonsäureäthylester $C_{12}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf N.N-Dimethyl-3-nitro-benzamidoxim in Chloroform (BRADY, PEAKIN, *Soc.* **1929**, 2271). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol und Petroläther). F: 94°. — Zersetzt sich bei kurzem Erhitzen auf 180° teilweise.

N-Methyl-N-äthyl-3-nitro-benzamidoxim-O-carbonsäuremethylester $C_{12}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf N-Methyl-N-äthyl-3-nitro-benzamidoxim in Chloroform (BRADY, PEAKIN, *Soc.* **1929**, 2271). — Prismen (aus Benzol und Petroläther). F: 87°. — Wird bei kurzem Erhitzen auf 160° nicht verändert.

3-Nitro-benznitrolsäure $C_7H_5O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NO_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 3-Nitro-α-benzaldoxim mit Stickoxyden in Äther (CIUSA, PARISI, *G.* **53**, 145, 148) oder mit Stickstofftetroxyd in Äther unter Kühlung (RUGGERI, *G.* **53**, 696). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 89° (Zers.) (R.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Benzol, fast unlöslich in kaltem Ligroin (R.). — Wird durch Alkalilaugen bei kurzer Einw. nicht verändert, bei längerer Einw. völlig zersetzt (R.). Bei der Einw. von Alkalicarbonat-Lösungen sowie beim Erwärmen mit einigen organischen Lösungsmitteln erhält man 3.5-Bis-[3-nitro-phenyl]-1.2.4-oxdiazol und Bis-[3-nitro-phenyl]-furoxan (R.).

O-Benzoyl-3-nitro-benznitrolsäure $C_{14}H_9O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benznitrolsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (RUGGERI, *G.* **53**, 697). —

Gelbliche Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 145°. Löslich in kaltem Aceton und Chloroform, schwer löslich in warmem Benzol, sehr schwer in Äther und Alkohol und in heißem Ligroin.

3-Nitro-benzoylhydrazin, 3-Nitro-benzhydrazid $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 388; E I 156). F: 153—154° (POWER, CHESNUT, *Am. Soc.* **47**, 1755). — Liefert bei der Oxydation mit 2 Mol Kaliumferricyanid in überschüssigem Ammoniak 3-Nitro-benzaldehyd und 3-Nitro-benzaldehyd-[3-nitro-benzoylhydrazon] (KALB, GROSS, *B.* **59**, 733).

Acetaldehyd-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_9H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 151—152° (POWER, CHESNUT, *Am. Soc.* **47**, 1756). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, sehr schwer löslich in heißem Benzol.

Pentadecylaldehyd-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{22}H_{35}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$. Schuppen. F: 102° (LANDA, *Bl.* [4] **37**, 1237). Schwer löslich in Äther, in der Wärme leicht löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln.

3-Nitro-benzaldehyd-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{10}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (E I 157). *B.* Neben 3-Nitro-benzaldehyd bei der Oxydation von 3-Nitro-benzoylhydrazin mit 2 Mol Kaliumferricyanid in überschüssigem Ammoniak (KALB, GROSS, *B.* **59**, 733).

3-Nitro-phenylacetaldehyd-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{15}H_{12}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Stäbchen (aus Alkohol). F: 173° (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] **107**, 102).

4-Oxy-3-äthoxy-benzaldehyd-[3-nitro-benzoylhydrazon], Bourbonal-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{16}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. F: 188—189° (PRITZKER, JUNGKUNZ, *Z. Unters. Lebensm.* 55, 443; *C.* **1928** II, 1726).

4-Nitro-benzoesäure, p-Nitro-benzoesäure $C_7H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 389; E I 157). *B.* Über Bildung bei der Einw. von Salpetersäure auf Toluol (H 389) unter verschiedenen Bedingungen vgl. ASKENASY, ELÖD, *A.* **461**, 117; DAVIS, Mitarb., *Am. Soc.* **43**, 600; BLECHTA, PÁTEK, *Z. Schieß-Sprengstoffw.* **22**, 314; *C.* **1928** I, 780. Bildet sich aus 4-Nitro-toluol (vgl. H 389) bei der Oxydation mit Luft in Gegenwart von Zinnvanadat bei 270—300° (MAXTED, DUNSBY, *Soc.* **1928**, 1440), bei der elektrolytischen Oxydation in salpetersaurer Lösung oberhalb 60° (DUNBROOK, LOWY, *Trans. am. electroch. Soc.* **45**, 83, 94; *C.* **1924** II, 2838), beim Erhitzen mit quecksilberhaltiger Salpetersäure (BL., P.) oder beim Erhitzen mit 22,5%iger Salpetersäure auf 180—185° unter 15 Atm. Sauerstoffdruck (ASKENASY, ELÖD, *A.* **461**, 123). Bei der elektrolytischen Oxydation von 4-Nitro-benzylalkohol oder 4-Nitro-benzaldehyd an Platin-Anoden in schwefelsaurer Lösung (FICHTER, BONHÔTE, *Helv.* **3**, 398). Entsteht ferner aus 4-Nitro-benzaldehyd bei der Oxydation mit Luft bei Gegenwart von Eisen(II)-sulfat in siedender Natronlauge (Ausbeute 96%) (I. G. Farbenind., D.R.P. 494110; *C.* **1930** II, 2830; *Frdl.* **16**, 370) und beim Behandeln mit Stickstofftetroxyd in Chloroform (BASS, JOHNSON, *Am. Soc.* **46**, 460). Findet sich neben 4-Nitro-hippursäure im menschlichen Harn nach Einnahme von 4-Nitro-benzaldehyd (SHERWIN, HYNES, *J. biol. Chem.* **47**, 299).

Darst. durch Oxydation von 4-Nitro-toluol mit Chromschwefelsäure oder Permanganat: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 161, 228.

Physikalische Eigenschaften. Molekularwärme von fester 4-Nitro-benzoesäure zwischen 110,3° absol. (20,5 cal) und 343,7° absol. (51,3 cal): ANDREWS, *Am. Soc.* **48**, 1293; von fester 4-Nitro-benzoesäure bei 25°: 43,1 cal; beim Schmelzpunkt: 72,6 cal; von flüssiger 4-Nitro-benzoesäure beim Schmelzpunkt: 75,0 cal (A., LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* **48**, 1286). Schmelzwärme: 8820 cal/Mol (A., L., J.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: MARCHLEWSKI, MAYER, *Bl. Acad. polon.* [A] **1929**, 180; *C.* **1929** II, 2152. Dipolmoment bei 25°: 3,5 D (in Benzol-Lösung ermittelt) (WILLIAMS, *Phys. Z.* **29** [1928], 684; *Am. Soc.* **50**, 2351).

Die gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 25° 0,0016 Mol/l (BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* **127**, 365), bei 100° 0,29 g in 100 g Lösung (SIDGWICK, *Soc.* **117**, 403). 100 g Wasser lösen bei 25° 0,028, bei 35° 0,025, bei 42° 0,022 g (YAJNIK, JAIN, NATH, *J. indian chem. Soc.* **2**, 117; *C.* **1926** I, 569). Löslichkeit in Wasser zwischen 153° und 184,8°: SI., EWBANK, *Soc.* **119**, 987. Einfluß verschiedener Salze auf die Löslichkeit in Wasser bei 35°: Y., J., N. 100 g Chloroform lösen bei 20° 0,101 g (BAKER, INGOLD, *Soc.* **1926**, 2469; CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1929**, 2615). 4-Nitro-benzoesäure ist unlöslich in Tetrachloräthylen (WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, S. 6; *C.* **1928** I, 166). Löslichkeit (g in 100 g Lösung) in Heptan bei 179°: 1,04; in Benzol zwischen 164,5° (9,45) und 222° (82,1): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* **119**, 983, 988. Löslichkeit bei 25° in Alkohol: 0,138 Mol/l (BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* **127**, 365); in trockenem Äther: 0,0413 Mol/l; in mit Wasser gesättigtem Äther: 0,1071 Mol/l (STRÖMHOLM, zit. bei SZYSKOWSKI, *Ph. Ch.* **131**, 183). 1 Liter Glycerin löst bei 25° 0,03 Mol (KAILAN, LIPKIN, *M.* **48**, 513). Verteilung zwischen Wasser und Xylol, Toluol oder Chloroform bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.*

25, 222, 230; SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* **33**, 1960, 1972. Flockende Wirkung des 4-Nitro-benzoat-Ions auf $Fe(OH)_3$-Sol: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786.

Schmelzpunkte einiger Gemische mit 2-Nitro-benzoesäure: REIMER, GATEWOOD, *Am. Soc.* **42**, 1477. Schmelzdiagramm des Systems mit p-Toluylsäure: JOHNSTON, JONES, *J. phys. Chem.* **32**, 602. Partialdruck über der gesättigten wäßrigen Lösung bei 100°: SIDGWICK, *Soc.* **117**, 403; S., EWBANK, *Soc.* **119**, 998; vgl. dagegen VIRTANEN, PULKKI, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 25, S. 17. Adsorption an Kohle aus wäßr. Lösung: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 69; Ж. **60**, 108; aus alkoh. Lösung: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 2708.

Dichte und Brechungsindices einer 5%igen Lösung in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26**, 60; *C.* **1920** III, 82. EMK der Kette Silber/Silber-4-nitro-benzoat/4-Nitro-benzoesäure/Chinhydron/Platin bei 25°: BODFORSS, *Ph. Ch.* **102**, 52. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und in Aceton-Wasser-Gemischen bei 25° und 35°: NEALE, *Trans. Faraday Soc.* **17**, 514; *C.* **1922** III, 591; in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 1503; in wasserhaltigem Alkohol: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 143. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 606. Zur Dissoziationskonstante in Wasser und Alkohol vgl. Go., *Ph. Ch.* **99**, 143; BJERRUM, LARSSON, *Ph. Ch.* **127**, 365.

Chemisches und physiologisches Verhalten. 4-Nitro-benzoesäure liefert bei der trockenen Destillation in Gegenwart von Aluminium im Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Strom bei 500—540° als Hauptprodukt Anilin (RAY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 106; *C.* **1928** I, 2370). Verkohlt beim Erhitzen mit Wasser und Aluminiumoxyd auf 310° (IPATJEW, ORLOW, PETROW, *Bl.* [4] **39**, 666). Gibt bei der elektrolytischen Oxydation an Platin-Anoden in Eisessig + Schwefelsäure auf dem Wasserbad Oxalsäure; in wäßr. Schwefelsäure erfolgt völlige Verbrennung zu Kohlendioxyd und Salpetersäure (FICHTER, BONHÔTE, *Helv.* **3**, 403). Wird beim Erwärmen mit Kaliumpersulfat-Lösung unter Bildung von Salpetersäure, wenig Blausäure und sehr wenig Ammoniak zerstört (RICCA, *G.* **57**, 272). Geschwindigkeit der Oxydation in alkal. Permanganat-Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 656, 661, 663; *C.* **1931** II, 428. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Äther 4-Hydroxylamino-benzoesäure (CUSMANO, *Ann. chim. applic.* **12** [1919], 128; *C.* **1920** III, 338), in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol bei 25—30° und 2,5—3 Atm. Druck 4-Amino-benzoesäure (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* **49**, 1095). Reduktion zu 4-Amino-benzoesäure erfolgt auch beim Erwärmen mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad (E. MÜLLER, *J. pr.* [2] **111**, 281), während bei der Einw. von 0,4 Tln. Hydrazinhydrat in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in siedender alkoholischer Kalilauge p.p'-Azoxybenzoesäure entsteht (BUSCH, SCHULZ, *B.* **62**, 1466).

Geschwindigkeit der Veresterung durch absolutes und wasserhaltiges Glykol oder Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, LIPKIN, *M.* 48, 513; KAI., KRAKAUER, *M.* **49**, 359. Bei der Einw. von Oxalylchlorid auf 4-Nitro-benzoesäure oder Natrium-4-nitro-benzoat erhält man je nach den Bedingungen [4-Nitro-benzoesäure]-anhydrid, Oxalsäure-bis-[4-nitro-benzoesäure]-anhydrid oder 4-Nitro-benzoylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 605).

E I 158, Z. 3—4 v. o. statt „$[O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2]S_2$" lies $[O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2]_2S_2$.

4-Nitro-benzoesäure hemmt die Wirkung der Kartoffel-Tyrosinase (LANDSTEINER, VAN DER SCHEER, *C.* **1929** I, 2543). Über das pharmakologische Verhalten vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 386.

Mikrochemischer Nachweis, auch neben 2- und 3-Nitro-benzoesäure: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 365. Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* **55**, 1381; M., KRISTEN, *B.* **56**, 1946.

Salze und additionelle Verbindungen der 4-Nitro-benzoesäure. Hydroxylaminsalz $C_7H_5O_4N + NH_2\cdot OH + H_2O$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 143°, wasserfrei bei 146° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin.

Natriumsalz $NaC_7H_4O_4N + 3H_2O$ (H 390; E I 158). Dichte und Brechungsindices einer methylalkoholischen Lösung: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26**, 60; *C.* **1920** III, 82. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 113; in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 134. — Kupfersalz $Cu(C_7H_4O_4N)_2 + H_2O$ (vgl. E I 158). Grünblaue Nadeln. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 1,61 g wasserfreies Salz (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 370, 378). — Silbersalz $AgC_7H_4O_4N$ (H 390). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 1,70 g (E., PF.). — Magnesiumsalz $Mg(C_7H_4O_4N)_2 + 6H_2O$ (vgl. H 390; E I 158). Plättchen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 18,40 g wasserfreies Salz (E., PF). — Calciumsalz $Ca(C_7H_4O_4N)_2 + 6H_2O$ (vgl. H 390). Plättchen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 25,48 g wasserfreies Salz (E., PF.). — Strontiumsalz $Sr(C_7H_4O_4N)_2 + 8H_2O$. Plättchen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 13,40 g wasserfreies Salz (E., PF.). — Bariumsalz. $Ba(C_7H_4O_4N)_2$ (vgl. H 390). Nadeln. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 1,27 g wasserfreies Salz (E., PF.). — Zinksalz $Zn(C_7H_4O_4N)_2 + 2H_2O$ (H 390). Nadeln und Platten. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 5,56 g wasserfreies Salz (E., PF.). — Cadmiumsalz $Cd(C_7H_4O_4N)_2 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Liter wäßr. Lösung enthält

bei 20° 4,45 g wasserfreies Salz (E., PF.). — Bleisalz $Pb(C_7H_4O_4N)_2$ (H 390). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 1,59 g (E., PF.). — Mangan(II)-salz $Mn(C_7H_4O_4N)_2 + 6H_2O$. Plättchen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 13,41 g wasserfreies Salz (E., PF.). — Kobaltsalz $Co(C_7H_4O_4N)_2 + 6H_2O$. Rosafarbene Plättchen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 8,93 g wasserfreies Salz (E., PF.). — Nickelsalz $Ni(C_7H_4O_4N)_2 + 8H_2O$. Hellgrün; krystallisiert in wenig Wasser enthaltenden Nadeln oder in 6—8 H_2O enthaltenden Platten (E., PF., *Helv.* 8, 377, 378). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 7,78 g wasserfreies Salz (E., PF.).

Verbindung mit Benzoesäure $C_7H_5O_4N + 2C_7H_6O_2$. Krystalle (aus Wasser oder Petroläther). Schmilzt bei 182—198° (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* **121**, 823).

Salz des Diäthylthalliumhydroxyds $(C_2H_5)_2Tl \cdot C_7H_4O_4N$. Nadeln (aus Chloroform). F: 213° (GODDARD, *Soc.* **121**, 38). Löslich in Pyridin, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Essigester und Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther.

4-Nitro-benzoesäure-methylester, Methyl-[4-nitro-benzoat] $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 390). *B.* Beim Schütteln des Äthylesters mit überschüssigem Methanol in Gegenwart von Kaliummethylat (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* **43**, 949). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von 4-Nitro-benzonitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 172). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol bei 25—30° und 2,5—3 Atm. 4-Amino-benzoesäure-methylester (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* **49**, 1095).

4-Nitro-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[4-nitro-benzoat] $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 390). *B.* Beim Schütteln des Methylesters mit überschüssigem Alkohol in Gegenwart von Kaliumäthylat (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* **43**, 949). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 4-Nitro-benzonitril in siedendem Alkohol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 172). — Wird durch Benzoin in siedender Natriumäthylat-Lösung zu p.p'-Azoxybenzoesäure-diäthylester reduziert (NISBET, *Soc.* **1928**, 3124). Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02 n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* **450**, 18; *Ar.* **1929**, 544. Gibt mit Aceton bei Gegenwart von Natriumamid in trockenem Äther bei —17° 4-Nitro-benzoylaceton (BURGESS, *Soc.* **1927**, 2017).

4-Nitro-benzoesäure-[β-chlor-äthylester] $C_9H_8O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (H 390; E I 158). Bei der Einw. von Natriummalonester in Alkohol entstehen 4-Nitro-benzoesäureäthylester und geringe Mengen des Dilactons der Bis-[β-oxy-äthyl]-malonsäure (Syst. Nr. 2760) (BENNETT, *Soc.* **127**, 1278).

4-Nitro-benzoesäure-[β.β.β-trichlor-äthylester] $C_9H_6O_4NCl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_3$. *B.* Aus β.β.β-Trichlor-äthylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid in verd. Natronlauge (WILLSTÄTTER, DUISBERG, *B.* **56**, 2285). — Prismen. F: 71°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit der berechneten Menge Ammoniumsulfid in Alkohol bei 25—27° 4-Amino-benzoesäure-[β.β.β-trichlor-äthyl]-ester; bei der Einw. anderer Reduktionsmittel entsteht meist 4-Amino-benzoesäure-äthylester.

4-Nitro-benzoesäure-[β-brom-äthylester] $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (E I 158). *B.* Aus Kalium-4-nitro-benzoat und überschüssigem Äthylenbromid in Gegenwart von Diäthylamin bei 95—98° (BARNES, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 1309). — F: 52—53°. Unter 5 mm Druck unzersetzt destillierbar.

4-Nitro-benzoesäure-[β-jod-äthylester] $C_9H_8O_4NI = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Äthylenjodhydrin auf dem Wasserbad (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1536). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 68—69°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther, schwer löslich in Wasser. — Wird durch konz. Salpetersäure zersetzt.

4-Nitro-benzoesäure-[β.γ-dichlor-propylester], Glycerin-α.β-dichlorhydrin-[4-nitro-benzoat] $C_{10}H_9O_4NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Dichlorhydrin und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (CONANT, QUAYLE, *Am. Soc.* **45**, 2772). — Krystalle. F: 35,5—37°.

4-Nitro-benzoesäure-[γ-brom-propylester] $C_{10}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (E I 158). *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4-Nitro-benzoesäure und überschüssigem 1.3-Dibrom-propan in Gegenwart von Diäthylamin bei 105—107° (BARNES, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 1309). — Krystalle (aus Alkohol). F: 39—40°. Kp_6: 187—188°.

4-Nitro-benzoesäure-[β.γ-dibrom-propylester] $C_{10}H_9O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoesäure-allylester und Brom in Chloroform (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* **1926**, 3147). — Tafeln (aus Alkohol). F: 57—58°.

4-Nitro-benzoesäure-isopropylester, Isopropyl-[4-nitro-benzoat] $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 391). *B.* Aus Isopropylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin + Benzol (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **48**, 1768). — F: 108,5°.

4-Nitro-benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropylester], Glycerin-α.α'-dichlorhydrin-[4-nitro-benzoat] $C_{10}H_9O_4NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$ (H 391). *B.* Aus α-Dichlorhydrin und 4-Nitro-benzoylchlorid beim Erhitzen mit Pyridin auf dem Wasserbad (CONANT, QUAYLE, *Am. Soc.* **45**, 2771) oder beim Behandeln mit Chinolin in Chloroform (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* **1926**, 3150).

4-Nitro-benzoesäure-[β.β'-dibrom-isopropylester], Glycerin-α.α'-dibromhydrin-[4-nitro-benzoat] $C_{10}H_9O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Br)_2$. *B.* Aus α-Dibromhydrin und 4-Nitro-benzoylchlorid bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* **1926**, 3151). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78°.

4-Nitro-benzoesäure-[β.β'-dijod-isopropylester], Glycerin-α.α'-dijodhydrin-[4-nitro-benzoat] $C_{10}H_9O_4NI_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2I)_2$. *B.* Aus α-Dijodhydrin und 4-Nitro-benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform (E. FISCHER, *B.* **53**, 1633). — Prismen (aus Alkohol). F: 82—83° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther. — Beim Kochen mit Silbernitrit in Propylalkohol und wenig Wasser wird das Jod quantitativ als Silberjodid gefällt.

4-Nitro-benzoesäure-butylester, Butyl-[4-nitro-benzoat] $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-benzoylchlorid mit Butylalkohol oder von 4-Nitro-benzoesäure mit Butylalkohol und konz. Schwefelsäure (Usines du Rhône, D.R.P. 393783; *C.* **1924** I, 2633; *Frdl.* **14**, 1245). — Schuppen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 35° (Usines du Rhône; BRILL, *Am. Soc.* **48**, 1323), 35—36° (korr.) (KING, MURCH, *Soc.* **125**, 2603). Kp_8: 160° (Usines du Rhône). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (K., M.).

4-Nitro-benzoesäure-sek.-butylester, sek. Butyl-[4-nitro-benzoat] $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von sek.-Butylalkohol mit 4-Nitro-benzoylchlorid ohne Lösungsmittel oder in Benzol + Ligroin (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 48, 1768) oder in äther. Lösung im Rohr auf 100° (MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* **475**, 174). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 25° (M., SCH.; A., Mitarb.). Kp_{2-3}: 136—139°; D_{25}^{30}: 1,1502; n_D^{25}: 1,5170 (A., Mitarb.).

4-Nitro-benzoesäure-tert.-butylester, tert.-Butyl-[4-nitro-benzoat] $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus tert.-Butylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid beim Erwärmen in Pyridin + Benzol (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 48, 1768) oder beim Erhitzen in Äther im Rohr auf 100° (MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* **475**, 180). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115,5° (A., Mitarb.), 116° (M., SCH.).

[β.β.β-Trichlor-tert.-butyl]-[4-nitro-benzoat], 4-Nitro-benzoat des Acetonchloroforms, Chloreton-[4-nitro-benzoat] $C_{11}H_{10}O_4NCl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$. *B.* Beim Erwärmen von Chloreton mit 4-Nitro-benzoylchlorid (ALDRICH, BLANNER, *Am. Soc.* **44**, 1761). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig.

[β.β.β-Tribrom-tert.-butyl]-[4-nitro-benzoat], 4-Nitro-benzoat des Acetonbromoforms, Brometon-[4-nitro-benzoat] $C_{11}H_{10}O_4NBr_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CBr_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ALDRICH, BLANNER, *Am. Soc.* **44**, 1761). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

4-Nitro-benzoesäure-n-amylester, n-Amyl-[4-nitro-benzoat] $C_{12}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-benzoylchlorid mit überschüssigem n-Amylalkohol auf dem Wasserbad (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **48**, 1768). — Kp_4: 159—161°. D_{20}^{20}: 1,1410. n_D^{20}: 1,5188.

4-Nitro-benzoesäure-[d-octyl-(2)-ester], 4-Nitro-benzoat des rechtsdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{15}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und d-Octanol-(2) in Pyridin (RULE, NUMBERS, *Soc.* **1926**, 2121). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 29,5—30°. $D_4^{29,9}$: 1,0631; $D_4^{53,8}$: 1,0471; $D_4^{63,8}$: 1,0384; $D_4^{80,1}$: 1,0248. $[\alpha]_D^{30}$: +42,20°; $[\alpha]_D^{90}$: +38,97° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{22,3}$: +43,0° (Alkohol; c = 5). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 30° und 90° und der alkoh. Lösung bei 22,3°: R., N.

4-Nitro-benzoesäure-allylester, Allyl-[4-nitro-benzoat] $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ (E I 158). *B.* Bei der Einw. von Allylbromid auf Silber-4-nitro-benzoat (SCHOELLER, D.R.P. 420447; *C.* **1926** I, 2246; *Frdl.* **15**, 1450). Zur Bildung aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Allylalkohol (E I 158) vgl. ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 48, 1768; FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* **1926**, 3147; MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* **475**, 173. — Nadeln (aus Alkohol). F: 28,5° (A., Mitarb.), 29—30° (M., SCHM.), 30° (F., F.). Kp_{13}: 165—168°; Kp_{1-2}: 127—128° (A., Mitarb.); Kp_{12}: 159° (unter geringer Zersetzung) (M., SCHM.). D_{20}^{20}: 1,2283; n_D^{20}: 1,5459 (A., Mitarb.). Zerfließt in Berührung mit Alkohol schon bei 0° (M., SCHM.). — Liefert bei der Einw. von 1%iger wäßriger Permanganat-Lösung in Aceton Glycerin-α-[4-nitro-benzoat] (F., F., *Soc.* **1926**, 3147).

[α-Methyl-allyl]-[4-nitro-benzoat], Methylvinylcarbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Methylvinylcarbinol und 4-Nitro-benzoylchlorid

in Pyridin auf dem Wasserbad (BURTON, *Soc.* **1929**, 456). — Nadeln (aus Alkohol). F: 43—44°. — Beständig gegen siedendes Acetanhydrid.

[α-Äthyl-allyl]-[4-nitro-benzoat], Äthylvinylcarbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{12}H_{13}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH:CH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 53° (MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* 475, 175). Sehr leicht löslich in Alkohol.

[α-Propyl-allyl]-[4-nitro-benzoat], Propylvinylcarbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_{15}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH_2$. Inaktive Form. Blättchen. F: 60—62° (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* **127**, 1176).

4-Nitro-benzoesäure-cyclohexylester, Cyclohexyl-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_{15}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{11}$. Tafeln (aus Alkohol). F: 50,5—51,5° (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 127; *C.* **1927** II, 1562). Leicht löslich in Benzol, schwer in Methanol und Alkohol.

[2-Chlor-cyclohexyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_{14}O_4NCl$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}Cl$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 240° (Zers.) (KÖTZ, MERKEL, *J. pr.* [2] **118**, 65).

dl-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(2)-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{17}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol oder Petroläther). F: 52° (v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 231), 52—53° (HÜCKEL, HAGENGUTH, *B.* **64** [1931], 2895), 55—56° (VAVON, PERLIN, HOREAU, *Bl.* [4] **51** [1932], 648).

dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(2)-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{17}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Tafeln (aus Methanol oder Alkohol), Nadeln (aus Ligroin + wenig Alkohol). F: 64,5° bis 65,5° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2066; v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 129; *C.* **1927** II, 1562; v. AU., DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 228; HÜCKEL, HAGENGUTH, *B.* **64** [1931], 2893).

dl-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{17}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 65° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2062).

l-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{17}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. F: 45,5—46,5°; $[\alpha]_{546,1}$: —3,8° (Methanol; c = 5) (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2065).

dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{17}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 58° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2062).

dl-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(4)-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{17}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. F: 94° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2066).

dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(4)-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{17}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. Blättchen (aus Methanol). F: 67° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2066), 62—63° (v. AUWERS, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62** [1927], 134). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (v. AU.).

4-Nitro-benzoesäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{23}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (H 391; E I 158). *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-benzoesäure-äthylester mit einer Lösung von Natrium in l-Menthol auf 90° unter 10—30 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2056). Zur Bildung aus 4-Nitro-benzoylchlorid und l-Menthol (H 391) vgl. McCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* **49**, 452. — F: 63° (SHI., C.). $[\alpha]_D^{14}$: —75,0° (Alkohol; c = 1,6) (SHI., C.); $[M]_D^{20}$: —271,1° (Benzol; c = 5) (McCL., SHER).

4-Nitro-benzoat des Campholcarbinols (Campholalkohols) $C_{17}H_{23}O_4N$ =

$$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\begin{cases} C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{cases}$$

Gelbliche Nadeln. F: 95° (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* **9**, 85). — Ist etwas flüchtig mit Wasserdampf und verbreitet dabei einen intensiven Blütengeruch.

4-Nitro-benzoat des cis-β-Hydrindanols vom Schmelzpunkt + 5° $C_{16}H_{19}O_4N$ =

$$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot HC<^{CH_2}_{CH_2}>C_6H_{10}$$

Krystalle (aus Petroläther). F: 115° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **518** [1935], 177).

[l-α-Fenchyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{21}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$ (E I 158 als 4-Nitro-benzoesäure-l-fenchylester bezeichnet). *B.* Aus l-α-Fenchol (E II **6**, 77) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1477). — $[\alpha]_D^{20}$: —17,4° (Benzol; c = 5), — 20,0° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion von Lösungen in Benzol und Schwefelkohlenstoff bei 20°: K., P.

[l-β-Fenchyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{21}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1478). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 82—83°. $[\alpha]_D^{20}$: +10,5° (Benzol; c = 5), +13,5° (Schwefelkohlenstoff; c = 5). Rotationsdispersion von Lösungen in Benzol und Schwefelkohlenstoff: K., P.

[1-Bornyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ (E I 158). F: 136° bis 137° (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **1929**, 311; vgl. HENDERSON, HEILBRON, *Pr. chem. Soc.* **29** [1913], 381; HEN., MAIR, *Soc.* **123**, 1158).

1¹-Chlor-2-[4-nitro-benzoyloxy]-camphan, 4-Nitro-benzoat des Bornylenchlorhydrins $C_{17}H_{20}O_4NCl$, s. nebenstehende Formel. Blättchen (aus Alkohol). F: 152° (HENDERSON, MAIR, *Soc.* **123**, 1158). Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, schwerer in Benzol und Petroläther.

```
H2C—C(CH2Cl)—CH·O·CO·C6H4·NO2
 |    |          |
 |   C(CH3)2     |
 |    |          |
H2C—CH————————CH2
```

4-Nitro-benzoat des Cyclohexan-[cyclohexanol-(3')]-spirans-(1.1') $C_{18}H_{23}O_4N = H_2C\begin{matrix}\diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \diagdown \\ \diagdown CH_2 \text{———————} CH_2 \diagup\end{matrix}CH_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 102° (NORRIS, *Soc.* **1926**, 250).

2-[4-Nitro-benzoyloxymethyl]-camphan, Camphanyl-(2)-carbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{18}H_{23}O_4N = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot HC \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!C_8H_{14}$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 123° (RUPE, HIRSCHMANN, *Helv.* **11**, 1190). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

3-[4-Nitro-benzoyloxymethyl]-camphan, Camphanyl-(3)-carbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{18}H_{23}O_4N = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot HC \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!C_8H_{14}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100° (RUPE, BRIN, *Helv.* **7**, 552). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

4-Nitro-benzoat des cis-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) $C_{19}H_{25}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_{11}$. F: 112—113° (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* **186**, 704).

4-Nitro-benzoat des trans-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) $C_{19}H_{25}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_{11}$. F: 87°, 96—97° (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* **186**, 704).

4-Nitro-benzoat des Cyclopentyl-cyclohexyl-carbinols $C_{19}H_{25}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_5H_9) \cdot C_6H_{11}$. F: 49—50° (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* **186**, 704).

4-Nitro-benzoesäure-phenylester, Phenyl-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus wäßr. Aceton), Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 117—118°, schmilzt bei 132° (STOLTZENBERG, Dissert. [Halle 1911], S. 70); F: 129° (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2054), 127,5° (BERNOULLI, GOAR, *Helv.* **9**, 762).

[2.4.6-Trichlor-phenyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_6O_4NCl_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106° (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2056).

[2.4.6-Tribrom-phenyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_6O_4NBr_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153—154° (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2057).

[2.4.6-Trijod-phenyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_6O_4NI_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2I_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181° (RAIFORD, TAFT, LANKELMA, *Am. Soc.* **46**, 2057).

4-Nitro-benzoesäure-[4-nitro-phenylester], [4-Nitro-phenyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{13}H_8O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystallpulver. F: 159° (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* **129**, 190; *C.* **1924** II, 2152).

4-Nitro-benzoesäure-o-tolylester, o-Tolyl-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92—93° (HÄNGGI, *Helv.* **4**, 25). In der Wärme leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Aceton, mäßig in Petroläther.

4-Nitro-benzoesäure-m-tolylester, m-Tolyl-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90° (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* **129**, 190; *C.* **1924** II, 2152), 85—85,5° (HÄNGGI, *Helv.* **4**, 25).

4-Nitro-benzoesäure-p-tolylester, p-Tolyl-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Mikroskopische Tafeln (aus Aceton + Wasser). F: 96,5—97,5° (HÄNGGI, *Helv.* **4**, 25). Leicht löslich in siedendem Eisessig, Alkohol, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff.

4-Nitro-benzoesäure-benzylester, Benzyl-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 392). *B.* Beim Erhitzen von Natrium-4-nitro-benzoat mit Benzylchlorid in Gegenwart von Diäthylamin auf 130° (VOLWILER, VLIET, *Am. Soc.* **43**, 1674). Zur Bildung aus Benzylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid (H 392) vgl. SHONLE, ROW, *Am. Soc.* **43**, 364; MEISENHEIMER, *A.* **446**, 81; M., SCHMIDT, *A.* **475**, 174. — F: 85° (M.), 84,7° (SH., R.), 82—83° (VO., VL.). — Wird durch äther. Salzsäure nur sehr langsam gespalten (M., SCH.). Gibt mit Äthylphenylcarbinol-[4-nitro-benzoat] eine additionelle Verbindung (S. 262) (M., SCH.).

4-Nitro-benzoesäure-[2-chlor-benzylester] $C_{14}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol), Prismen (aus Äther). F: 93—94° (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 2036). Leicht löslich in kaltem Benzol und in siedendem Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin.

4-Nitro-benzoesäure-[2-äthyl-phenylester] $C_{15}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 56—57° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] **45**, 963).

4-Nitro-benzoesäure-[4-äthyl-phenylester] $C_{15}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 80—81° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] **45**, 963).

4-Nitro-benzoesäure-α-phenäthylester, Methylphenylcarbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{15}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. Inaktive Form. Blaßgelbe Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 47—48° (WARD, *Soc.* **1927**, 453).

4-Nitro-benzoesäure-β-phenäthylester, β-Phenäthyl-[4-nitro-benzoat] $C_{15}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 62—63° (KIRNER, *Am. Soc.* **48**, 1112).

Äthylphenylcarbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Neben [α-Chlor-propyl]-benzol bei der Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf Äthyl-phenyl-carbinol auf dem Wasserbad ohne Lösungsmittel oder in siedendem Äther oder Tetrachlorkohlenstoff (MEISENHEIMER, *A.* **442**, 193; **446**, 81; vgl. M., SCHMIDT, *A.* **475**, 160, 176). — Krystalle (aus Alkohol). F: 59—60° (M., *A.* **442**, 193).

Verbindung mit 4-Nitro-benzoesäure-benzylester $C_{16}H_{15}O_4N + C_{14}H_{11}O_4N$. Rhomben. F: 61° (MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* **475**, 177). Zerfällt in geschmolzenem Campher in die Komponenten.

4-Nitro-benzoesäure-hydrocinnamylester, [γ-Phenyl-propyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 45—46° (KIRNER, *Am. Soc.* 48, 1112).

4-Nitro-benzoesäure-[4-methyl-α-phenäthylester], Methyl-p-tolyl-carbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 63° (HENDERSON, ROBERTSON, BROWN, *Soc.* **121**, 2721; vgl. H., R., *Soc.* **125**, 766).

4-Nitro-benzoesäure-[4-methyl-β-phenäthylester] $C_{16}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (TITLEY, *Soc.* **1926**, 519).

4-[4-Nitro-benzoyloxy]-1-butyl-benzol, [4-Butyl-phenyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{17}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 67—68° (READ, MULLIN, *Am. Soc.* **50**, 1764).

[δ-Phenyl-butyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{17}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot [CH_2]_4\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol bei —20°). F: 18—20° (KIRNER, *Am. Soc.* 48, 1112).

[3-Pentadecyl-phenyl]-[4-nitro-benzoat], 4-Nitro-benzoat des Hydroginkgols (Cyclogallipharols) $C_{28}H_{39}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$ [1]). Schuppen (aus Aceton). F: 60—61,5° (KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* **3**, 98; *C.* **1928** II, 2256).

4-Nitro-benzoesäure-cinnamylester, Cinnamyl-[4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (HESS, WUSTROW, *A.* **437**, 271; MEISENHEIMER, *A.* 442, 208) oder bei Gegenwart von Natriumcarbonat in siedendem Äther (HILL, NASON, *Am. Soc.* **46**, 2245). Bildet sich neben anderen Produkten aus α-Phenyl-allylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid beim Erhitzen in Äther im Rohr auf 100° (MEI., SCHMIDT, *A.* **475**, 178) oder bei 6-stdg. Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BURTON, *Soc.* **1928**, 1654). Bildung aus [α-Phenyl-allyl]-[4-nitro-benzoat] s. bei diesem. — Tafeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Ligroin). F: 74—75° (HESS, WUSTROW), 76° (MARSHALL, *Soc.* **127**, 2187), 76—77° (MEISENHEIMER), 77—78° (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 914; B., *Soc.* **1928**, 1653), 78° (HILL, NASON).

[4-Chlor-cinnamyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{12}O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-zimtalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (BURTON, *Soc.* **1928**, 1655). Beim Kochen von Vinyl-[4-chlor-phenyl]-carbinol-[4-nitro-benzoat] (s. u.) mit Acetanhydrid (B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131°.

[α-Phenyl-allyl]-[4-nitro-benzoat], Vinylphenylcarbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus α-Phenyl-allylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 914; MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* **475**, 178). — Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 45—46° (B., I.), 48° (M., SCH.). — Zersetzt sich bei 6-stdg. Erhitzen mit Glycerin oder Monochlorhydrin auf 140° (B., *Soc.* **1928**, 1654). Lagert sich beim Kochen mit Acetanhydrid, bei 6-stdg. Erhitzen mit Benzonitril auf 140° oder bei 72-stdg. Kochen mit Chlorbenzol oder Xylol in 4-Nitro-benzoesäure-cinnamylester um; beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Tetramethylammoniumacetat bildet sich Cinnamylacetat (B., *Soc.* **1928**, 1653, 1654).

4-Nitro-benzoat des Vinyl-[4-chlor-phenyl]-carbinols $C_{16}H_{12}O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_4Cl)\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BURTON, *Soc.* **1928**, 1655). —

[1]) Zur Zusammensetzung und Konstitution des Hydroginkgols vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] veröffentlichten Arbeiten von FURUKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **24**, 304, 320; *C.* **1935** I, 1070, 1071.

Plättchen (aus Methanol). F: 81—82°. — Lagert sich beim Kochen mit Acetanhydrid in [4-Chlor-cinnamyl]-[4-nitro-benzoat] um.

2-Brom-1-[4-nitro-benzoyloxy]-hydrinden $C_{16}H_{12}O_4NBr$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{CHBr}>CH_2$. *B.* Aus 2-Brom-1-oxy-hydrinden und 4-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von wenig Pyridin in siedendem Benzol (MARVEL, DU VIGNEAUD, *Am. Soc.* **46**, 2095). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131°.

[3-Methyl-cinnamyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methyl-zimtalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (BURTON, *Soc.* **1928**, 1656). Beim Kochen von [α-m-Tolyl-allyl]-[4-nitro-benzoat] (s. u.) mit Acetanhydrid (B., *Soc.* **1928**, 1655). — Nadeln (aus Alkohol). F: 63—64°.

[α-m-Tolyl-allyl]-[4-nitro-benzoat], Vinyl-m-tolyl-carbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH:CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-m-Tolyl-allylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (BURTON, *Soc.* **1928**, 1656). — Plättchen (aus Alkohol). F: 53°. — Lagert sich beim Kochen mit Acetanhydrid in [3-Methyl-cinnamyl]-[4-nitro-benzoat] (s. o.) um (B., *Soc.* **1928**, 1655).

[4-Methyl-cinnamyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132° (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 915).

[α-p-Tolyl-allyl]-[4-nitro-benzoat], Vinyl-p-tolyl-carbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH:CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 82° (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 915).

6-[4-Nitro-benzoyloxy]-tetralin, Tetralyl-(6)-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{15}O_4N$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH_2}$. *B.* Aus Tetralol-(6) und 4-Nitro-benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge in Benzol (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 414261; *C.* **1925** II, 615; *Frdl.* **15**, 1714) oder in Pyridin (THOMS, KROSS, *Ar.* **1927**, 341). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113° (Chem. Fabr. v. H.), 106,5° (TH., K.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in Chloroform, Aceton und Benzol (Chem. Fabr. v. H.).

3-[4-Nitro-benzoyloxy]-1-phenyl-penten-(1), Äthylstyrylcarbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{18}H_{17}ON = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 53° (MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* **475**, 179). — Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum auf 210° in 1-Phenyl-pentadien-(1.3) und 4-Nitro-benzoesäure; diese Zersetzung erfolgt auch beim Erhitzen mit Äther in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder 4-Nitro-benzoesäure auf 100°.

Isobutylstyrylcarbinol-[4-nitro-benzoat] $C_{20}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH \cdot C_6H_5}{CH_2 \cdot CH(CH_3)_2}$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 103—104° (MEISENHEIMER, *A.* **442**, 209).

4-Nitro-benzoesäure-β-naphthylester, β-Naphthyl-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$ (H 392). *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 4-Nitro-benzoesäure und β-Naphthol in Pyridin unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* **129**, 190; *C.* **1924** II, 2152). — F: 159°.

4-Nitro-benzoesäure-benzhydrylester, Benzhydryl-[4-nitro-benzoat] $C_{20}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzhydrol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin bei 60° (MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* **475**, 177). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 131—132°.

[α.γ-Diphenyl-propyl]-[4-nitro-benzoat], 4-Nitro-benzoat des inakt. Phenyl-β-phenäthyl-carbinols $C_{22}H_{19}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Krystalline Masse (aus Ligroin). F: 89—90° (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] **119**, 114).

[α-Phenyl-γ-(2-chlor-phenyl)-propyl]-[4-nitro-benzoat], 2-Chlor-hydrochalkol-[4-nitro-benzoat] $C_{22}H_{18}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl$. Nadeln (aus Benzol + Methanol). F: 115° (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] **119**, 120).

4-Nitro-benzoesäure-[β-oxy-äthylester], Äthylenglykol-mono-[4-nitro-benzoat] $C_9H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (E I 159). *B.* Aus dem Natriumsalz oder dem Kaliumsalz der 4-Nitro-benzoesäure und Äthylenchlorhydrin in Gegenwart von wenig Diäthylamin bei 130° (CRETCHER, PITTENGER, *Am. Soc.* **47**, 2561) oder in Benzol im Rohr bei 100° (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1536). — Krystalle (aus Benzol). F: 77° (C., P.), 77—78° (J., M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Wasser, fast unlöslich in Ligroin (J., M.). — Geht bei kurzem Erhitzen auf ca. 300° in Äthylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat] über (C., P.).

Äthylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{12}O_8N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2-]_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 4-Nitro-benzoesäure-[β-oxy-äthylester] auf ca. 300° (CRETCHER, PITTENGER, *Am. Soc.* **47**, 2562). — F: 140°.

[β-(4-Nitro-benzoyloxy)-äthyl]-[3-nitro-phenyl]-sulfid $C_{15}H_{12}O_6N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von [β-Oxy-äthyl]-[3-nitro-phenyl]-sulfid mit 4-Nitro-benzoylchlorid auf 150° (BENNETT, BERRY, *Soc.* **1927**, 1669). — Blaßgelbe Krystalle (aus Toluol). F: 86°.

β.β'-Bis-[4-nitro-benzoyloxy]-diäthylsulfid, Thiodiglykol-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{18}H_{16}O_8N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Aus β.β'-Dioxy-diäthylsulfid in kalter wäßriger Natronlauge und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (MAJOR, *Bl.* [4] **41**, 635). — Pulver (aus Alkohol). F: 107,7°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Aceton, Eisessig und Chloroform und in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. Gibt mit heißer alkoholischer Kalilauge eine rote Färbung.

β.β'-Bis-[4-nitro-benzoyloxy]-diäthylsulfon $C_{18}H_{16}O_{10}N_2S = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Durch Oxydation von β.β'-Bis-[4-nitro-benzoyloxy]-diäthylsulfid mit Permanganat in Eisessig + verd. Schwefelsäure (MAJOR, *Bl.* [4] **41**, 636). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 153°. Löslich in Äther, Benzol, Aceton und Alkohol, schwer löslich in Wasser.

β.β'-Bis-[4-nitro-benzoyloxy]-diäthyldisulfid $C_{18}H_{16}O_8N_2S_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S—)_2$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf Monothioäthylenglykol in verd. Natronlauge (BENNETT, WHINCOP, *Soc.* **119**, 1861). — Gelbliche Tafeln (aus Butylalkohol oder Methylacetat). F: 145°.

γ-Chlor-propylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat], Glycerin-α-chlorhydrin-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{13}O_8N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Glycerin-α-chlorhydrin, 4-Nitro-benzoylchlorid und Chinolin in Chloroform unter Kühlung (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* **1926**, 3150). — Nadeln (aus Ligroin + Aceton). F: 107—108°.

γ-Jod-propylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat], Glycerin-α-jodhydrin-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{13}O_8N_2I = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2I$. *B.* Aus Glycerin-α-jodhydrin, 4-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin in Chloroform (E. FISCHER, *B.* **53**, 1625). — Nadeln (aus Aceton). F: 102—103°. Leicht löslich in heißem Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Äther und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Silbernitrit in Propylalkohol und wenig Wasser oder mit Silberacetat in Eisessig auf dem Wasserbad Glycerin-α.α'-bis-[4-nitro-benzoat].

[γ-Oxy-propyl]-[4-nitro-benzoat], Trimethylenglykol-mono-[4-nitro-benzoat] $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$. *B.* Neben geringeren Mengen Trimethylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat] bei der Umsetzung von 2 Mol Trimethylenglykol mit 1 Mol 4-Nitro-benzoylchlorid und 1 Mol Chinolin in Chloroform (E. FISCHER, *B.* **53**, 1644). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 49°. $Kp_{0,3}$: 166—168°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Petroläther.

Trimethylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{14}O_8N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (korr.) (E. FISCHER, *B.* **53**, 1644). Leicht löslich in Chloroform und in warmem Aceton, Essigester und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

[δ-Phenoxy-butyl]-[4-nitro-benzoat], Tetramethylenglykol-phenyläther-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{17}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 91° (MARVEL, TANENBAUM, *Am. Soc.* **44**, 2648).

Heptandiol-(1.5)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{21}H_{22}O_8N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 82—83° (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1102).

Bis-[4-nitro-benzoat] des festen Heptandiols-(3.4) $C_{21}H_{22}O_8N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelbliche Krystalle (aus Essigester + Alkohol). F: 157,5—158,5° (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1101).

Nonandiol-(1.5)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{23}H_{26}O_8N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 55,5—56° (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1103).

Bis-[4-nitro-benzoat] des festen Nonandiols-(4.5) $C_{23}H_{26}O_8N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Gelbe Krystalle (aus Essigester + Alkohol). F: 125—126° (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1103).

Cyclopentan-cis-diol-(1.2)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{19}H_{16}O_8N_2 =$

$$\begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \\ O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \end{matrix} \Big> CH_2$$

F: 117—118° (VAN LOON, *Versl. Akad. Amsterdam* **28** [1919], 214).

Cyclopentan-trans-diol-(1.2)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{19}H_{16}O_8N_2 =$

$$\begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \\ O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \end{matrix} \Big> CH_2$$

F: 145° (VAN LOON, *Versl. Akad. Amsterdam* **28** [1919], 214).

Cyclohexan-cis-diol-(1.3)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{20}H_{18}O_8N_2$ =
$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$. F: 154—154,5° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 189).

Cyclohexan-trans-diol-(1.3)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{20}H_{18}O_8N_2$ =
$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$. F: 176,5° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 189).

Bis-[4-nitro-benzoat] eines Oxyborneols $C_{24}H_{24}O_8N_2$ = $C_{10}H_{16}(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ s. E II **6**, 88.

2-[4-Nitro-benzoyloxy]-diphenylsulfid $C_{19}H_{13}O_4NS$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$. Gelblichgrüne Prismen (aus Alkohol). F: 72—73° (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1533).

3-[4-Nitro-benzoyloxy]-diphenylsulfid $C_{19}H_{13}O_4NS$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$. Gelbe Plättchen (aus Alkohol). F: 103° (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1533).

Hydrochinon-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{20}H_{12}O_8N_2$ = $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 4-Nitro-benzoesäure und Hydrochinon in kaltem Pyridin (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* **129**, 191; *C.* **1924** II, 2152). — Nadeln. F: 258°.

4-[4-Nitro-benzoyloxy]-diphenylsulfid $C_{19}H_{13}O_4NS$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 74—75° (HILBERT, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1530).

2-Methyl-1.3-diphenyl-propandiol-(1.3)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{30}H_{24}O_8N_2$ = $[O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5)]_2CH \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Benzaldehyd mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Umsetzen der bei 175—210° (14 mm) siedenden Anteile des Reaktionsprodukts mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (MEISENHEIMER, *A.* **446**, 85). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Chloroform + Alkohol). F: 173—174°. — Liefert bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge ein bei 53—60° unscharf schmelzendes Gemisch stereoisomerer 2-Methyl-1.3-diphenyl-propandiole-(1.3) (E II **6**, 978).

1.1.1-Triphenyl-propandiol-(2.3)-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{35}H_{26}O_8N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C(C_6H_5)_3$. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192—194° (Zers.) (LEWIS, NIERENSTEIN, RICH, *Am. Soc.* **47**, 1732).

Xanthophyll-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{54}H_{62}O_8N_2$ = $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_2C_{40}H_{54}$ s. H **30**, 96.

Glycerin-α-[4-nitro-benzoat] $C_{10}H_{11}O_6N$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, BERGMANN, BÄRWIND, *B.* **53**, 1590; BE., *H.* **137**, 34. — *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf Mononatrium-glycerin in Äther (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* **127**, 2763). Beim Erwärmen von α.β-Isopropyliden-glycerin-α'-[4-nitro-benzoat] (Syst. Nr. 2691) mit 0,5 n-Salzsäure auf 75—80° (FI., BE., BÄR., *B.* **53**, 1596). Beim Kochen von α.α'-Benzyliden-glycerin-β-[4-nitro-benzoat] (Syst. Nr. 2695) oder α.β-Benzyliden-glycerin-α'-[4-nitro-benzoat] (Syst. Nr. 2695) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (HIBBERT, CARTER, *Am. Soc.* **51**, 1610). Durch Einw. von 1%iger wäßriger Permanganat-Lösung auf 4-Nitro-benzoesäure-allylester in Aceton (FAI., FO., *Soc.* **1926**, 3147). — Gelbliche Prismen oder Nadeln (aus Chloroform). F: 106—106,5° (H., C.), 107° (FI., BE., BÄR.; FAI., FO.). Sehr leicht löslich in Essigester und Alkohol, leicht in heißem Wasser, schwer in Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff (FI., BE., BÄR.). — Schmeckt bitter (FI., BE., BÄR.).

Glycerin-β-[4-nitro-benzoat] $C_{10}H_{11}O_6N$ = $HO \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von Glycerin-α.α'-bis-triphenylmethyläther-β-[4-nitro-benzoat] (s. u.) mit Bromwasserstoff-Eisessig (HELFERICH, SIEBER, *H.* **175**, 313). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 120—121° (korr.).

Glycerin-α.α'-dimethyläther-β-[4-nitro-benzoat] $C_{12}H_{15}O_6N$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. FAIRBOURNE, GIBSON, STEPHENS, *Soc.* **1931**, 446. — *B.* Durch Erwärmen von Glycerin-α.α'-dimethyläther mit 4-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin in Chloroform (F., *Soc.* **1929**, 1152). — Krystalle (aus Petroläther). F: 43°.

Glycerin-α.α'-bis-triphenylmethyläther-β-[4-nitro-benzoat], $O^{\alpha}.O^{\alpha'}$-Ditrityl-O^{β}-[4-nitro-benzoyl]-glycerin $C_{48}H_{39}O_6N$ = $(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Glycerin-α.α'-bis-triphenylmethyläther (E II **6**, 692) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin, anfangs unter Eiskühlung (HELFERICH, SIEBER, *H.* **175**, 312). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 188° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, schwerer in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

Glycerin-α.β-distearat-α'-[4-nitro-benzoat] $C_{46}H_{79}O_8N$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$. *B.* Aus Glycerin-α-[4-nitro-benzoat], Stearoylchlorid und

Chinolin in Chloroform bei 30° (E. FISCHER, *B.* 53, 1631). — Nadeln (aus Äther). F: 74,5°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol in der Kälte, in anderen organischen Lösungsmitteln in der Wärme.

Glycerin-α.α'-distearat-β-[4-nitro-benzoat] $C_{46}H_{79}O_8N = C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (E. FISCHER, *B.* 53, 1632). — Nadeln (aus Petroläther). F: 61°.

Glycerin-α-benzoat-β-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{15}O_7N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Glycerin-α-benzoat und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin, neben wenig Glycerin-α-benzoat-α'.β-bis-[4-nitro-benzoat] (HIBBERT, CARTER, *Am. Soc.* 51, 1605, 1609). Beim Behandeln von salzsaurem γ-Amino-propylenglykol-α-benzoat-β-[4-nitro-benzoat] (S. 269) mit Natriumnitrit und Essigsäure unter Kühlung (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* 54, 963). — Mikroskopische Nadeln oder Prismen (aus Essigester + Petroläther). F: 117—118° (korr.) (BE., BR., D.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Essigester, sehr schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser (BE., BR., D.).

Glycerin-α.α'-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{14}O_9N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (H 392). *B.* Durch Umsetzung von γ-Jod-propylenglykol-bis-[4-nitro-benzoat] mit Silbernitrit in siedendem wäßrigem Propylalkohol oder mit Silberacetat in Eisessig auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* 53, 1622, 1625, 1626). — Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 136—137° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester und Eisessig, schwerer in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

Glycerin-α-methyläther-α'.β-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{18}H_{16}O_9N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Glycerin-α-methyläther mit überschüssigem 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (HIBBERT, WHELEN, CARTER, *Am. Soc.* 51, 304). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 108° (H., WH., C.; FAIRBOURNE, *Soc.* 1929, 2235).

Glycerin-β-methyläther-α.α'-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{18}H_{16}O_9N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HIBBERT, WHELEN, CARTER, *Am. Soc.* 51, 305). — Orangefarbene Nadeln (aus Toluol). F: 155° (H., WH., C.; FAIRBOURNE, *Soc.* 1929, 2235).

Glycerin-α-n-octadecyläther-α'.β-bis-[4-nitro-benzoat], Bis-[4-nitro-benzoat] des Batylalkohols $C_{35}H_{50}O_9N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot [CH_2]_{17}\cdot CH_3$. *B.* Aus Batylalkohol (E II 1, 590) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin bei 50° (HEILBRON, OWENS, *Soc.* 1928, 944). — Hellgelbe Krystalle mit $2CH_3\cdot OH$ (aus Methanol). F: 53—54°. Färbt sich am Sonnenlicht etwas dunkler.

Glycerin-α-acetat-α'-benzoat-β-[4-nitro-benzoat] $C_{19}H_{17}O_8N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid und Pyridin auf Glycerin-α-benzoat-β-[4-nitro-benzoat] in Chloroform (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* 54, 964). — Blaßgelbe Blätter (aus Essigester + Petroläther). F: 67—68°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

Glycerin-α-acetat-α'.β-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{19}H_{16}O_{10}N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Glycerin-α-acetat, 4-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin in Chloroform, anfangs bei —10° (E. FISCHER, PFÄHLER, *B.* 53, 1614). — Mikroskopische Plättchen (aus Alkohol). F: 129—130° (korr.) (F., PF.; F., *B.* 53, 1623). 100 g Aceton lösen bei 21° 2,94 g; leicht löslich in Chloroform und in warmem Essigester, Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff (F., PF.).

Glycerin-β-acetat-α.α'-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{19}H_{16}O_{10}N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Glycerin-α.α'-bis-[4-nitro-benzoat] und Acetanhydrid in trockenem Pyridin bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, *B.* 53, 1623, 1626). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 161° (korr.). 100 g Aceton lösen bei 21° 2,34 g; leicht löslich in heißem Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Äther, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

Glycerin-palmitat-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{33}H_{44}O_{10}N_2 = C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ oder $C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von [β.γ-Dibrom-propyl]-palmitat oder [β.β'-Dibrom-isopropyl]-palmitat mit Silber-4-nitro-benzoat und Äther auf 150° (FAIRBOURNE, COWDREY, *Soc.* 1929, 135). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 102°.

Glycerin-α.β-dibenzoat-α'-[4-nitro-benzoat] $C_{24}H_{19}O_8N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Inaktive Form. *B.* Durch Umsetzung von Glycerin-α-[4-nitro-benzoat] mit Benzoylchlorid (E. FISCHER, BERGMANN, BÄRWIND, *B.* 53, 1597) oder von Glycerin-α.β-dibenzoat mit 4-Nitro-benzoylchlorid (BE., BRAND, DREYER, *B.* 54, 955; vgl. BE., *H.* 137, 40) in Gegenwart

von Pyridin in Chloroform. — Nadeln (aus Alkohol). F: 114° (korr.) (F., BE., BÄR.; BE., BR., D.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther und Petroläther (F., BE., BÄR.).

b) Linksdrehende Form. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf linksdrehendes $\beta.\gamma$-Dibenzoyloxy-propylamin-hydrochlorid und Behandlung des entstandenen linksdrehenden Glycerin-$\alpha.\beta$-dibenzoats mit 4-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin in Chloroform (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* **54**, 957, 958; vgl. SMITH, PLATON, *B.* **55**, 3150). — Nadeln (aus Methanol). F: 113,5—114° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol und Methanol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —1,8° bis —2,1° (Tetrachloräthan; p = ca. 7).

Glycerin-$\alpha.\alpha'$-dibenzoat-β-[4-nitro-benzoat] $C_{24}H_{19}O_8N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf Glycerin-β-[4-nitro-benzoat] (HELFERICH, SIEBER, *H.* **175**, 314) oder auf Glycerin-α-benzoat-β-[4-nitrobenzoat] in Chloroform (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* **54**, 963). — Nadeln (aus Äther). F: 86—87° (BE., BR., D.), 89° (H., S.).

Glycerin-α-benzoat-$\alpha'.\beta$-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{24}H_{18}O_{10}N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf Glycerin-α-benzoat bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform (E. FISCHER, *B.* **53**, 1623, 1629; vgl. HIBBERT, CARTER, *Am. Soc.* **51**, 1605, 1609) oder auf Glycerin-α-benzoat-β-[4-nitro-benzoat] bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* **54**, 963). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123° (korr.) (F.; BE., BR., D.). 100 g Aceton lösen bei 21° 9,6 g; in der Wärme leicht löslich in Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Alkohol und Ligroin (F.).

Glycerin-β-benzoat-$\alpha.\alpha'$-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{24}H_{18}O_{10}N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Glycerin-$\beta$-benzoat, 4-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin in Chloroform (HELFERICH, SIEBER, *H.* **170**, 36). Bei der Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin auf Glycerin-$\alpha.\alpha'$-bis-[4-nitro-benzoat] in Chloroform (E. FISCHER, *B.* **53**, 1623, 1630). — Stäbchen (aus Aceton + Alkohol). F: 152—152,5° (korr.) (F.; H., S.). 100 g Aceton lösen bei 21° 3,7 g (F., *B.* **53**, 1623); in der Wärme leicht löslich in Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Alkohol und Petroläther (F., *B.* **53**, 1630).

4-Nitro-benzoat des Dicarbomethoxy-protocatechualkohols $C_{18}H_{15}O_{10}N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Eisessig + Wasser). F: 129—130° (ROSENMUND, BOEHM, *Ar.* **1926**, 458). Leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.

4-Nitro-benzoat des Tricarbomethoxy-gallusalkohols $C_{20}H_{17}O_{13}N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CO_2\cdot CH_3)_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 147—148° (ROSENMUND, BOEHM, *Ar.* **1926**, 454).

2.4.3'.4'-Tetramethoxy-6-[4-nitro-benzoyloxy]-dibenzylmethan $C_{26}H_{27}O_8N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot [CH_2]_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandlung von 2-Oxy-4.6.3'.4'-tetramethoxy-dibenzylmethan (E II **6**, 1153) mit 4-Nitro-benzoylchlorid und Natronlauge in Äther (FREUDENBERG, COHN, *B.* **56**, 2129; vgl. FR., FIKENTSCHER, WENNER, *A.* **442**, 316, 320). — Citronengelbe Prismen (aus Aceton). F: 141—142°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Methanol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Essigester, Eisessig und Benzol, leichter in Aceton.

3.4.2'.4'-Tetramethoxy-6'-[4-nitro-benzoyloxy]-α-methyl-dibenzyl $C_{26}H_{27}O_8N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Anhydrocatechin-tetramethyläther (Syst. Nr. 2441) mit Natrium und Alkohol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit 4-Nitro-benzoylchlorid in alkal. Lösung (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, WENNER, *A.* **442**, 320). — Nadeln (aus Methanol). F: 108—109°. — Gibt mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung 3.4.2'.4'.6'-Pentamethoxy-α-methyl-dibenzyl (E II **6**, 1154).

4-Nitro-benzoesäure-[α-brom-benzylester], [α-Brom-benzyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{10}O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylbromid und Benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 139° bis 140°.

[2.α-Dibrom-benzyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_9O_4NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CHBr\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylbromid und 2-Brom-benzaldehyd bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 654). — Krystalle (aus Petroläther). F: 140—142°.

[4.α-Dibrom-benzyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_9O_4NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CHBr\cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 146°.

4 (oder 3) - [4 - Nitro - benzoyloxy] - 1.1.2.2 - tetramethyl - cyclopentanon - (3 oder 4) $C_{16}H_{19}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot HC{<}\begin{matrix} CO\cdot C(CH_3)_2 \\ CH_2\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ (ring closed between the two $C(CH_3)_2$) oder $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot HC{<}\begin{matrix} C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)_2 \\ CO \text{———} CH_2 \end{matrix}$. *B.* Durch Behandlung von 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentanol-(4 bzw. 3)-on-(3 bzw. 4) (E II 8, 7) mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 1667). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 85°.

4-Nitro-benzoat des 2-Oxymethyl-p-menthanons-(3), 2-[4-Nitro-benzoyloxymethyl]-menthon $C_{18}H_{23}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot HC{<}\begin{matrix} CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ CO\cdot CH(C_3H_7) \end{matrix}{>}CH_2$. Nadeln (aus Äther). F: 102—103° (RUPE, GUBLER, *Helv.* **9**, 587). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4-Nitro-benzoat des „Camphoyläthylalkohols" $C_{19}H_{25}O_5N =$ $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3){<}\begin{matrix} C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{matrix}$ (CH · CH_3 bonded to the CH_2 below). Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 51° (RUPE, PERRET, *Helv.* **9**, 110). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2-[4-Nitro-benzoyloxy]-benzaldehyd, Salicylaldehyd-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (E I 160). *B.* Aus dem Magnesiumsalz des Salicylaldehyds und 4-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Chloroform (ZETZSCHE, SILBERMANN, VIELI, *Helv.* 8, 602). — Nadeln (aus Xylol). F: 123—124°. Löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester und Eisessig, schwer löslich in Ligroin, Äther und Wasser. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 210—211° (Zers.).

α - [4 - Nitro - benzoyloxy] - propiophenon, Methylbenzoylcarbinol - [4 - nitro - benzoat] $C_{16}H_{13}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. indessen E II 8, 104. — *B.* In geringer Menge bei der Umsetzung von α-Oxy-propiophenon (?) mit 4-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin (v. AUWERS, MAUSS, *Bio. Z.* **192**, 225) oder von α-Brom-propiophenon mit dem Kaliumsalz oder Silbersalz der 4-Nitro-benzoesäure in siedendem Eisessig (v. AU., M.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 120—121°.

α'- [4 - Nitro - benzoyloxy] - α - phenyl - aceton, [4-Nitro - benzoyloxy- methyl] - benzyl-keton $C_{16}H_{13}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Phenacetylchlorid mit Diazomethan in Äther bei —10° und Kochen des entstandenen Diazomethyl-benzylketons mit 4-Nitro-benzoesäure in Aceton (BRADLEY, SCHWARZENBACH, *Soc.* **1928**, 2906). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 120°.

α.α'-Bis-[4-nitro-benzoyloxy]-aceton $C_{17}H_{12}O_9N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2)_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von Dioxyaceton oder dl-Glycerinaldehyd mit Pyridin und Versetzen der abgekühlten Lösung mit 4-Nitro-benzoylchlorid (H. O. L. FISCHER, TAUBE, BAER, *B.* **60**, 482). — Krystalle (aus Toluol). F: 197,5° (Zers.). Schwer löslich in Toluol.

4-Caproyl-resorcin-1-[4-nitro-benzoat] $C_{19}H_{19}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Umsetzung von 4-Caproyl-resorcin mit ca. 1,8 Mol 4-Nitro-benzoylchlorid in verd. Natronlauge (TWISS, *Am. Soc.* 48, 2210). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 89—91°.

[4 - Nitro - benzoesäure] - anhydrid $C_{14}H_8O_7N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO)_2O$ (H 393). *B.* Beim Kochen von 2 Mol Natrium-4-nitro-benzoat mit 1 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 607). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform). F: 188—189° (MEISENHEIMER, *A.* **446**, 81 Anm. 1; v. AUWERS, MAUSS, *Bio. Z.* **192**, 225). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Cetylalkohol in Benzol bei 60°: RULE, PATERSON, *Soc.* **125**, 2163.

Oxalsäure-bis-[4-nitro-benzoesäure-anhydrid] $C_{16}H_8O_{10}N_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CO-]_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-benzoesäure mit überschüssigem Oxalylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 605). — Gelbliche Krystalle. F: 169—170° (Zers.). — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in [4-Nitro-benzoesäure]-anhydrid über. Zersetzt sich bei der Behandlung mit Pyridin.

Trimethyl - [β-(4-nitro-benzoyloxy)-äthyl]-ammoniumhydroxyd, [4-Nitro-benzoyl]-cholin $C_{12}H_{18}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. Pharmakologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1138.

[β-(Äthyl-allyl-amino)-äthyl]-[4-nitro-benzoat], Äthyl-[β-(4-nitro-benzoyloxy)-äthyl]-allyl-amin $C_{14}H_{18}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus Äthyl-[β-oxy-äthyl]-allyl-amin und 4-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Benzol (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* **54**, 2084). — Erstarrt in der Kälte krystallinisch; schmilzt bei 0°. — Hydrochlorid. Öl. — Chloroplatinat $2C_{14}H_{18}O_4N_2 + H_2PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 155° bis 156°. — Pikrat $C_{14}H_{18}O_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Plättchen (aus Alkohol). F: 107—108°.

4-Nitro-benzoesäure-[γ-diäthylamino-propylester], [γ-Diäthylamino-propyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoesäure-[γ-brom-propylester] und Diäthylamin in Benzol im Rohr bei 100° (v. BRAUN, BRAUNSDORF, RÄTH, *B.* 55, 1672). Aus γ-Diäthylamino-propylalkohol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (KAMM, *Am. Soc.* 42, 1031). — Bräunliches Öl. — Hydrochlorid $C_{14}H_{20}O_4N_2 + HCl$. Cremefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 185—186° (v. B., BR., R.), 189—190° (K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (v. B., BR., R.). — Chloroplatinat $2C_{14}H_{20}O_4N_2 + H_2PtCl_6$. F: 181° (aus Wasser) (v. B., BR., R.). — Pikrat $C_{14}H_{20}O_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 167° (v. B., BR., R.).

Hydroxymethylat $C_{15}H_{24}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(C_2H_5)_2(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{23}O_4N_2 \cdot I$. *B.* Aus [γ-Diäthylamino-propyl]-[4-nitro-benzoat] und Methyljodid (v. BRAUN, BRAUNSDORF, RÄTH, *B.* 55, 1672). F: 161°.

4-Nitro-benzoesäure-[β-dimethylamino-isopropylester], [β-Dimethylamino-isopropyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{12}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. *B.* Aus 1-Dimethylamino-propanol-(2) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, PUYAL, *Bl.* [4] 31, 430). Krystalle (aus Alkohol + wenig Äther). F: 198°.

4-Nitro-benzoesäure-[β-diäthylamino-isopropylester], [β-Diäthylamino-isopropyl]-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 394). — Hydrochlorid. F: 187° (FOURNEAU, PUYAL, *Bl.* [4] 31, 430).

[β'-Brom-β-benzamino-isopropyl]-[4-nitro-benzoat], 3-Brom-1-benzamino-2-[4-nitro-benzoyloxy]-propan $C_{17}H_{15}O_5N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[γ-Brom-β-oxy-propyl]-benzamid und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* 54, 2145). — Mikroskopische Nadeln. F: 146° (unkorr.).

4-Nitro-benzoat des 3-Diäthylamino-butanols-(2) $C_{15}H_{22}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot N(C_2H_5)_2$. — Hydrochlorid. *B.* Aus 3-Diäthylamino-butanol-(2) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, PUYAL, *Bl.* [4] 31, 431). Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 148°. Schmeckt bitter.

4-Nitro-benzoat des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{14}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FOURNEAU, PUYAL, *Bl.* [4] 31, 432). Fast farblose Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 184°. Schwer löslich in Aceton, Alkohol und Wasser. Schmeckt bitter.

4-Nitro-benzoat des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(3) $C_{14}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(3) und 4-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Benzol (I. G. Farbenind., D. R. P. 457272; *Frdl.* 15, 1439). — Krystallinisch. F: 44—45°.

[β-Dimethylamino-isohexyl]-[4-nitro-benzoat], 4-Nitro-benzoat des N.N-Dimethyl-leucinols $C_{15}H_{22}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{15}H_{22}O_4N_2 + HCl$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-leucinol und 4-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Chloroform (KARRER, Mitarb., *Helv.* 6, 908; Chem. Fabr. Flora, D. R. P. 464484; *C.* 1928 II, 1385; *Frdl.* 16, 2430). Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Chloroform + Äther). F: 149,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in absol. Äther.

[β-Diäthylamino-isohexyl]-[4-nitro-benzoat], 4-Nitro-benzoat des N.N-Diäthyl-leucinols $C_{17}H_{26}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{17}H_{26}O_4N_2 + HCl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KARRER, Mitarb., *Helv.* 6, 911; Chem. Fabr. Flora, D. R. P. 464484; *C.* 1928 II, 1385; *Frdl.* 16, 2430). Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Chloroform + Äther). F: 163°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

[β-Dipropylamino-isohexyl]-[4-nitro-benzoat], 4-Nitro-benzoat des N.N-Dipropyl-leucinols $C_{19}H_{30}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_2 \cdot C_2H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen; wird nur in geringer Menge erhalten (KARRER, Mitarb., *Helv.* 6, 914). Prismen.

γ-Amino-propylenglykol-α-benzoat-β-[4-nitro-benzoat], 3-Amino-1-benzoyloxy-2-[4-nitro-benzoyloxy]-propan $C_{17}H_{16}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH\!<\!\begin{smallmatrix} CH_2 \cdot NH_2 \\ CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von γ-Benzamino-propylenglykol-α-benzoat-β-[4-nitro-benzoat] (S. 270) (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* 54, 961) oder von γ-[4-Nitro-benzamino]-propylenglykol-α-benzoat (S. 272) (BE., *H.* 137, 39) mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad, Abdestillieren des Phosphoroxychlorids und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol und 5n-Salzsäure. — Das Hydrochlorid gibt mit 1 Mol Natronlauge γ-[4-Nitro-benzamino]-propylenglykol-α-benzoat (BE., BR., D., *B.* 54, 962). Beim Behandeln des Hydrochlorids mit Natriumnitrit-Lösung und 50%iger Essigsäure erhält man Glycerin-α-benzoat-β-[4-nitro-benzoat] (S. 266) (BE., BR., D., *B.* 54, 963). — Hydrochlorid $C_{17}H_{16}O_6N_2 + HCl$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 205—206° (unkorr.; Zers.) (BE., BR., D.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol

und in heißem Wasser und Eisessig, schwer in Essigester (BE., BR., D.). — Nitrat. Mikroskopische Nadeln (BE., BR., D.). — Oxalat $C_{17}H_{16}O_6N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln. Zersetzt sich bei 197° (BE., BR., D.). Leicht löslich in verd. Alkohol und in warmer verdünnter Essigsäure, sehr schwer in Wasser.

γ-Diäthylamino-propylenglykol-β-methyläther-α-[4-nitro-benzoat], 3-Diäthylamino-2-methoxy-1-[4-nitro-benzoyloxy]-propan $C_{15}H_{22}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus γ-Diäthylamino-propylenglykol-β-methyläther und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 495103; *Frdl.* **16**, 2432). Beim Kochen von [β-Methoxy-γ-(4-nitro-benzoyloxy)-propyl]-quecksilberbromid (s. u.) mit Jod in Essigester und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Diäthylamin auf 100° (SCHOELLER, D.R.P. 420447; *C.* **1926** I, 2246; *Frdl.* **15**, 1450). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Benzol oder Isoamylalkohol). F: 143—144° (SCH.-K. A.G.; SCHOE.). Löslich in Aceton und warmem Essigester (SCHOE.).

γ-Diäthylamino-propylenglykol-β-äthyläther-α-[4-nitro-benzoat], 3-Diäthylamino-2-äthoxy-1-[4-nitro-benzoyloxy]-propan $C_{16}H_{24}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. — Hydrochlorid. *B.* Aus γ-Diäthylamino-propylenglykol-β-äthyläther und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 495103; *Frdl.* **16**, 2432). Gelbliche Nadeln. F: 152°. Leicht löslich in Wasser.

γ-Benzamino-propylenglykol-α-benzoat-β-[4-nitro-benzoat] $C_{24}H_{20}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH{<}{}^{CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5}_{CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Schütteln von γ-Benzamino-propylenglykol-α-benzoat mit 4-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* **54**, 960). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 154° (unkorr.). Leicht löslich in warmem Methanol, Alkohol und Benzol, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Behandeln des von Phosphoroxychlorid befreiten Reaktionsprodukts mit Alkohol und 5n-Salzsäure das Hydrochlorid des γ-Amino-propylenglykol-α-benzoat-β-[4-nitro-benzoats] (S. 269).

β-[4-Nitro-benzoyloxy]-α-[β-diäthylamino-äthyl]-buttersäure-äthylester $C_{19}H_{28}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Oxy-α-[β-diäthylamino-äthyl]-buttersäure-äthylester (E II **4**, 943) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol, zuletzt auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D.R.P. 364038; *C.* **1923** II, 189; *Frdl.* **14**, 1243). — Öl. — Hydrochlorid. F: 143°.

O.N-Dimethyl-N-[β-(4-nitro-benzoyloxy)-äthyl]-hydroxylamin $C_{11}H_{14}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus O.N-Dimethyl-N-[β-oxy-äthyl]-hydroxylamin und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol bei Zimmertemperatur (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1536). — Krystalle (aus 50%igem Methanol). F: 51,4°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

O.N-Diäthyl-N-[β-(4-nitro-benzoyloxy)-äthyl]-hydroxylamin $C_{13}H_{18}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1536). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 189—190°. Löslich in Chloroform, heißem Benzol und heißem Alkohol, schwerer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und in Salzsäure.

[β-Methoxy-γ-(4-nitro-benzoyloxy)-propyl]-quecksilberhydroxyd $C_{11}H_{13}O_6NHg = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. — Bromid. *B.* Durch Einw. von Quecksilber(II)-acetat auf 4-Nitro-benzoesäure-allylester in Methanol + Eisessig und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Kaliumbromid in Methanol (SCHOELLER, D.R.P. 420447; *C.* **1926** I, 2247; *Frdl.* **15**, 1450). Gelbliches Pulver. F: 100—102°. Gibt bei aufeinanderfolgender Umsetzung mit Jod in Essigester und mit Diäthylamin bei 100° γ-Diäthylamino-propylenglykol-β-methyläther-α-[4-nitro-benzoat] (s. o.).

Bis-[4-nitro-benzoyl]-peroxyd, 4.4'-Dinitro-dibenzoylperoxyd $C_{14}H_8O_8N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O-]_2$ (H 394). *Darst.* Man läßt eine Lösung von 4-Nitro-benzoylchlorid in Toluol zu einer eisgekühlten wäßrigen Lösung von Natriumperoxyd unter Rühren zutropfen und rührt das Reaktionsgemisch noch $1^1/_2$ Stdn. (PRICE, KREBS, *Org. Synth.* **23** [1943], 65). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 156° (Zers.).

4-Nitro-benzoylchlorid $C_7H_4O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 394; E I 162). *Darst.* Durch 6-stdg. Kochen von 4-Nitro-benzoesäure mit Thionylchlorid; Ausbeute 70—75% (MCMASTER, AHMANN, *Am. Soc.* **50**, 147). Durch Kochen von Natrium-4-nitro-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 606). — E: 71,7° (NORRIS, ASHDOWN, *Am. Soc.* **47**, 842).

Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 50%iges wäßriges Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 526. Gibt bei der Umsetzung mit Hydrazinhydrat in Benzol je nach den Bedingungen

4-Nitro-benzoylhydrazin und N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin oder nur N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin (DANN, DAVIES, *Soc.* **1929**, 1051, 1054). Geschwindigkeit der Veresterung mit Äthylalkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* **130**, 665; mit Isopropylalkohol bei 25°: No., GREGORY, *Am. Soc.* **50**, 1814; mit Allylalkohol und Benzylalkohol in Äther bei Siedetemperatur und bei 99°: MEISENHEIMER, SCHMIDT, *A.* **475**, 173, 174; mit verschiedenen primären, sekundären und tertiären Alkoholen in Äther bei 25°: No., ASHDOWN, *Am. Soc.* **47**, 845; No., *Ph. Ch.* **130**, 668; mit Phenol bei 95°: BERNOULLI, GOAR, *Helv.* **9**, 751. Bei der Einw. von überschüssigem 4-Nitro-benzoylchlorid auf Äthylphenylcarbinol in siedendem Äther oder Tetrachlorkohlenstoff oder ohne Lösungsmittel bei Wasserbadtemperatur erhält man [α-Chlor-propyl]-benzol als Hauptprodukt neben geringeren Mengen Äthylphenylcarbinol-[4-nitro-benzoat] (MEISENHEIMER, *A.* **442**, 193; M., SCHMIDT, *A.* **475**, 176); analog verläuft die Reaktion mit Äthylvinylcarbinol (M., SCH., *A.* **475**, 175); beim Kochen mit Isobutylphenylcarbinol in Äther erhält man [α-Chlor-isoamyl]-benzol (M., *A.* **442**, 193). Geschwindigkeit der Reaktion mit Äthylphenylcarbinol unter verschiedenen Bedingungen: M., SCH., *A.* **475**, 160, 176. Die Reaktion mit Diphenylcarbinol in Pyridin bei 60° sowie in siedendem Tetrachlorkohlenstoff ergibt 4-Nitro-benzoesäure-benzhydrylester; beim Erhitzen in Äther im Rohr auf 100° scheint nur Diphenylchlormethan zu entstehen (M., SCH., *A.* **475**, 177, 178). 4-Nitro-benzoylchlorid reagiert mit Vinylphenylcarbinol und mit Äthylstyrylcarbinol in Pyridin unter Bildung der entsprechenden Ester; mit Vinylphenylcarbinol in Äther im Rohr bei 100° erhält man vorwiegend Cinnamylchlorid neben geringeren Mengen Cinnamyl-[4-nitro-benzoat]; aus Äthylstyrylcarbinol entsteht bei der Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther im Rohr bei 100° 1-Phenyl-pentadien-(1.3) (M., SCH., *A.* **475**, 179). 4-Nitro-benzoylchlorid gibt mit überschüssigem Diazomethan in Äther nach DALE, NIERENSTEIN (*B.* **60**, 1027) ω-Chlor-4-nitro-acetophenon, nach BRADLEY, SCHWARZENBACH (*Soc.* **1928**, 2907) 4-Nitro-ω-diazo-acetophenon. Beim Erwärmen mit dem Zinksalz des 2-Amino-selenophenols auf 100° entsteht 2-[4-Nitro-phenyl]-benzselenazol (BOGERT, STULL, *Am. Soc.* **49**, 2013).

Beim Eintragen von 4-Nitro-benzoylchlorid in siedende Lösungen von Aminosäuren in 2n-Sodalösung treten sehr charakteristische, rasch verschwindende dunkelweinrote bis blauviolette Färbungen auf; Glykokoll, Cystin und Prolin zeigen die Reaktion nicht, $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_4$ und Na_2S verhindern die Reaktion (WASER, BRAUCHLI, *Helv.* **7**, 757); Verwendung von Pyridin an Stelle von Sodalösung steigert die Empfindlichkeit der Reaktion (COLLES, GIBSON, *Soc.* **1928**, 99 Anm.).

4-Nitro-benzoylbromid $C_7H_4O_3NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COBr$. *B.* Beim Kochen von Natrium-4-nitro-benzoat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 609). — Gelbe Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 63—64°.

4-Nitro-benzamid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 394). Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak bei —33,5°: SMITH, *Am. Soc.* **49**, 2164.

4-Nitro-benzoesäure-methylamid, N-Methyl-4-nitro-benzamid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ (H 395). *B.* Bei kurzem Erwärmen von 4-Nitro-benzaldoxim-N-methyläther (E II 7, 198) mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* **1926**, 2414).

4-Nitro-benzoesäure-butylamid, N-Butyl-4-nitro-benzamid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 102,5—103° (unkorr.) (COLEMAN, HOWELLS, *Am. Soc.* **45**, 3088).

4-Nitro-benzoesäure-sek.-butylamid, N-sek.-Butyl-4-nitro-benzamid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Petroläther). F: 114,5—115,5° (unkorr.) (COLEMAN, HOWELLS, *Am. Soc.* **45**, 3088).

3 (oder 2)-Chlor-2 (oder 3)-[4-nitro-benzamino]-pentan $C_{12}H_{15}O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oder $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CHCl \cdot CH_3$. F: 106° bis 107° (COLEMAN, MULLINS, PICKERING, *Am. Soc.* **50**, 2741).

N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-4-nitro-benzamid, β'-Chlor-β-[4-nitro-benzamino]-isopropylalkohol $C_{10}H_{11}O_4N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von 5n-Salzsäure auf 3-[4-Nitro-benzoyl]-5-chlormethyl-2-phenyl-oxazolidin (Syst. Nr. 4194) (BERGMANN, RADT, BRAND, *B.* **54**, 1649). — Nadeln (aus Benzol). F: 110—112° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwerer in Chloroform und Benzol, schwer in Äther, Petroläther und Wasser.

[δ-(4-Nitro-benzamino)-butyl]-[3-(4-nitro-benzoyloxy)-phenyl]-äther, Bis-[4-nitro-benzoyl]-derivat des Resorcin-mono-[δ-amino-butyläthers] $C_{24}H_{21}O_8N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124° (WILSON, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 536).

3-[4-Nitro-benzamino]-2-methyl-butanol-(2) $C_{12}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. Schmilzt unscharf bei ca. 65° (READ, REID, *Soc.* **1928**, 1491).

γ-[4-Nitro-benzamino]-propylenglykol-α-benzoat, $O^α$-Benzoyl-N-[4-nitro-benzoyl]-[γ-amino-propylenglykol] $C_{17}H_{16}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von γ-Amino-propylenglykol-α-benzoat-β-[4-nitro-benzoat]-hydrochlorid (S. 269) mit 1 Mol 1n-Natronlauge (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* **54**, 962). Bei der Einw. von konz. Salzsäure auf 3-[4-Nitro-benzoyl]-5-benzoyloxymethyl-2-phenyl-oxazolidin (Syst. Nr. 4221) in Essigester (BERGMANN, *H.* **187**, 39). — Krystalle (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 128—129° (BE., BR., D.). Leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol und Essigester, schwer in Wasser (BE., BR., D.). — Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid und Behandlung des von Phosphoroxychlorid befreiten Reaktionsprodukts mit Alkohol und 5n-Salzsäure γ-Amino-propylenglykol-α-benzoat-β-[4-nitro-benzoat] (BE.).

γ-[4-Nitro-benzamino]-propylenglykol-α-[4-nitro-benzoat], $O^α$.N-Bis-[4-nitro-benzoyl]-[γ-amino-propylenglykol] $C_{17}H_{15}O_8N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 3-[4-Nitro-benzoyl]-5-[4-nitro-benzoyloxymethyl]-2-phenyl-oxazolidin (Gemisch von Stereoisomeren) (Syst. Nr. 4221) mit Essigester und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (BERGMANN, BRAND, DREYER, *B.* **54**, 959). — Nadeln (aus Essigester). F: 139° (korr.). Leicht löslich in Essigester, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser und Petroläther. — Hydrochlorid $C_{17}H_{15}O_8N_3 + HCl$. Platten oder Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 216° (korr.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln außer Eisessig.

4-Nitro-benzoesäure-acetylmethylamid $C_{10}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 4-Nitro-benzoesäure-methylamid mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* **1926**, 2415). Aus 4-Nitro-benzaldoxim-N-methyläther bei 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid (B., D., *Soc.* **1926**, 2416). — Prismen (aus Alkohol). F: 125°.

O-Äthyl-N-[4-nitro-benzoyl]-isoharnstoff $C_{10}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus O-Äthyl-isoharnstoff-hydrochlorid und 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von konz. Alkalilauge (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3179). — Gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 125°.

O-Butyl-N-[4-nitro-benzoyl]-isoharnstoff $C_{12}H_{15}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3180). — Blaßgelbe Krystalle (aus Äther). F: 118°.

N.N-Diäthyl-N′.N″-bis-[4-nitro-benzoyl]-guanidin $C_{19}H_{19}O_6N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Diäthylamin auf S-Äthyl-N.N′-bis-[4-nitro-benzoyl]-isothioharnstoff (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 462996; *Frdl.* **16**, 3083). — Krystallpulver. F: 181°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton, leicht in heißem Essigester und Benzol.

S-Äthyl-N.N′-bis-[4-nitro-benzoyl]-isothioharnstoff $C_{17}H_{14}O_6N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5):N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin + Äther (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 456098; *Frdl.* **16**, 2511). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 216° (Zers.).

4-Nitro-benzaminoessigsäure, 4-Nitro-hippursäure $C_9H_8O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 395). *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Glykokoll in Gegenwart von Alkali (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **67**, 473). Findet sich neben 4-Nitro-benzoesäure im menschlichen Harn nach Einnahme von 4-Nitro-benzaldehyd (SHERWIN, HYNES, *J. biol. Chem.* **47**, 299). — F: 131—132° (M., C., SH.).

[4-Nitro-benzoyl]-l(+)-alanin $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus l(+)-Alanin und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol bei Gegenwart von 1n-Kalilauge bei 7—10° unter Rühren (COLLES, GIBSON, *Soc.* **1928**, 101, 106). Durch Spaltung der inaktiven Form mit Hilfe von Strychnin in wäßr. Lösung; das Strychninsalz ist in Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur schwerer, in Alkohol bei 50° leichter löslich als das Salz des [4-Nitro-benzoyl]-d(—)-alanins (C., G., *Soc.* **1928**, 100, 103, 105). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 168,5—169°. 100 g Wasser lösen bei 15° 0,26 g; leicht löslich in Alkohol. Über Schmelzpunkte von Gemischen mit [4-Nitro-benzoyl]-d(—)-alanin vgl. C., G., *Soc.* **1928**, 106. — Ammoniumsalz. $[\alpha]^{20}_{546,1}$: +51,4° (Wasser; c = 1,8), +15,8° (Alkohol; c = 2) (C., G., *Soc.* **1928**, 106). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{10}H_{10}O_5N_2 + 1,5\,H_2O$. Nadeln (aus Wasser); das wasserfreie Salz krystallisiert aus absol. Alkohol in rasch verwitternden Prismen. $[\alpha]^{20}_{546,1}$: —1,8° bis —2,0° (Alkohol; c = 1,5) (C., G., *Soc.* **1928**, 103). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,4 g, bei 100° 4 g.

Äthylester $C_{12}H_{14}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 121—121,5° (COLLES, GIBSON, *Soc.* **1928**, 107). $[\alpha]^{20}_{546,1}$: +1,3° (Alkohol; c = 1,4).

[4-Nitro-benzoyl]-d(—)-alanin $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei [4-Nitro-benzoyl]-l(+)-alanin. — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 167,5—168° (COLLES,

Gibson, *Soc.* **1928**, 106). — Ammoniumsalz. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —51,7° (Wasser; c = 1,6), —15,8° (Alkohol; c = 1) (C., G., *Soc.* **1928**, 106). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{10}H_{10}O_5N_2 + C_2H_5 \cdot OH$. Nadeln (aus absol. Alkohol). $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —48,8° (Alkohol; c = 0,7, berechnet auf alkoholfreies Salz) (C., G., *Soc.* **1928**, 104).

[4-Nitro-benzoyl]-dl-alanin $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Alanin und Benzoylchlorid in 1n-Kalilauge bei Gegenwart von Benzol unter Rühren bei 7—10° (Colles, Gibson, *Soc.* **1928**, 101). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 194°. 100 g Wasser lösen bei 26° 0,27 g, 100 g Alkohol bei 78° 19 g; ziemlich leicht löslich in Aceton, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol. — Läßt sich mit Hilfe von Strychnin in die opt.-akt. Komponenten spalten. — Silbersalz $AgC_{10}H_9O_5N_2$. Körnig. Schwer löslich in Wasser. — Cinchonidinsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{10}H_{10}O_5N_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{10}H_{10}O_5N_2 + 4H_2O$. Gelbe Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Äthylester $C_{12}H_{14}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 117,5—118° (Colles, Gibson, *Soc.* **1928**, 107). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. — Reagiert nicht mit Ammoniak in Äther + Benzol.

[4-Nitro-benzoyl]-[α-amino-butyryl]-glycin $C_{13}H_{15}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Krystalle (aus Wasser). F: 188—189° (Abderhalden, Herrmann, *Fermentf.* **10**, 149; *C.* **1929** I, 2313). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., H., *Fermentf.* **10**, 155. — Wird durch Erepsin nicht gespalten; Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin-Kinase: A., H., *Fermentf.* **10**, 157.

β-[Isoamyl-(4(?)-nitro-benzoyl)-amino]-buttersäure-äthylester $C_{18}H_{26}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_5H_{11}) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 74—75° (Skita, Wulff, *A.* **458**, 210).

[4-Nitro-benzoyl]-dl-leucyl-glycin $C_{15}H_{19}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Gelbliche Prismen (aus Wasser). F: 184° (Abderhalden, Möller, *H.* **174**, 208). Sehr schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 38°: A., M., *H.* **174**, 200.

Bis-[4-nitro-benzoyl]-l(—)-cystin $C_{20}H_{18}O_{10}N_4S_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. F: 193—194° (Inoue, *C.* **1929** II, 2770).

[4-Nitro-benzoyl]-l(—)-asparagin $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. F: 178° (Berlingozzi, *G.* **57**, 818). — Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: + 11,0° (Wasser; p = 4).

4-Nitro-benzonitril $C_7H_4O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 397; E I 164). *B.* Man erhitzt 4-Nitro-α-benzaldoxim-benzoat auf den Schmelzpunkt und anschließend ½ Stde. auf 140—145° (Neber, Hartung, Ruopp, *B.* **58**, 1239). Aus 4-Nitro-β-benzaldoxim beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester und kalter 2n-Natronlauge (Brady, McHugh, *Soc.* **123**, 1198). Bei kurzem Erhitzen von 4-Nitro-β-benzaldoxim-O-[2.4-dinitro-phenyläther] mit alkoh. Kalilauge (B., Truszkowski, *Soc.* **125**, 1093). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von kalter 2n-Natronlauge auf 4-Nitro-β-benzaldoxim-O-acetat (Br., McH., *Soc.* **127**, 2423; vgl. Hauser. Jordan, *Am. Soc.* **57** [1935], 2451). — Gibt beim Behandeln mit Wasserstoff in verd. Alkohol + Essigester bei Gegenwart von Nickel und Eindampfen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure 4-Amino-benzaldehyd (Rupe, Vogler, *Helv.* **8**, 834). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende methylalkoholische oder äthylalkoholische Lösungen entstehen die entsprechenden Ester (Pfeiffer, Engelhardt, Alfuss, *A.* **467**, 172). Wird durch Benzoin in siedender Natriumäthylat-Lösung zu 4.4'-Dicyan-azoxybenzol reduziert (Nisbet, *Soc.* **1927**, 2084). Gibt beim Erhitzen mit 2-Amino-phenol auf 135—140° geringe Mengen 2-[4-Nitro-phenyl]-benzoxazol (Skraup, Moser, *B.* **55**, 1098). — Wirkt auf Hunde stark giftig (Adeline, Cerecedo, Sherwin, *J. biol. Chem.* **70**, 468).

[l-Menthon]-oxim-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{22}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_6H_8(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [l-Menthon]-oxim und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (Read, Robertson, Cook, *Soc.* **1927**, 1282). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 102,5°.

dl-Piperiton-α-oxim-[4-nitro-benzoat] $C_{17}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_6H_6(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Piperiton-α-oxim und 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther (Read, Smith, Bentivoglio, *Soc.* **121**, 591). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in heißen verdünnten Säuren und Alkalien. — Gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Benzol 4-Nitro-benzoesäure und ein dunkelbraunes Öl.

N-[4-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-äthylester, N-[4-Nitro-benzoyloxy]-urethan $C_{10}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Carbhydroxamsäureäthylesters und 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther (Oesper, Cook, *Am. Soc.* **47**, 424, 426). — Krystalle (aus Ligroin). F: 92°. — Silbersalz $AgC_{10}H_9O_6N_2$. Gelb. Unlöslich in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Ligroin.

N-[4-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-propylester $C_{11}H_{12}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 424, 426). — Krystalle (aus Ligroin). F: 75°. — Silbersalz $AgC_{11}H_{11}O_6N_2$. Gelb. F: ca. 235°. Unlöslich in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Ligroin.

N-[4-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-butylester $C_{12}H_{14}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 424, 426). — Krystalle (aus Ligroin). F: 74°. — Silbersalz $AgC_{12}H_{13}O_6N_2$. In feuchtem Zustand gelb, nach dem Trocknen farblos. Schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Ligroin.

N-[4-Nitro-benzoyloxy]-N-äthyl-carbamidsäure-äthylester, N-[4-Nitro-benzoyloxy]-N-äthyl-urethan $C_{12}H_{14}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des N-[4-Nitro-benzoyloxy]-carbamidsäure-äthylesters und Äthyljodid in Äther, Chloroform oder Ligroin im Dunkeln (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 426). — Nicht näher beschrieben.

N-[4-Nitro-benzoyloxy]-N-äthyl-carbamidsäure-propylester $C_{13}H_{16}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 426). — Krystalle (aus Äther und Ligroin). F: 43°.

N-[4-Nitro-benzoyloxy]-N-äthyl-carbamidsäure-butylester $C_{14}H_{18}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 426). — Nicht näher beschrieben.

4-Nitro-benzhydroximsäurechlorid $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CCl:N\cdot OH$ (H 399). *B.* Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf 4-Nitro-α-benzaldoxim in absol. Äther unter Kühlung (RHEINBOLDT, *A.* **451**, 175). — Hellgelbe Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 123,5—124°.

4-Nitro-benzoylhydrazin, 4-Nitro-benzhydrazid $C_7H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ (H 399; E I 164). *B.* Analog 2-Nitro-benzoylhydrazin (S. 246) (DANN, DAVIES, *Soc.* **1929**, 1051, 1054). — F: 217°. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Benzaldehyd-[4-nitro-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{11}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ (H 399). F: 259° (DANN, DAVIES, *Soc.* **1929**, 1054). Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

N-Benzoyl-N'-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (E I 164). Hellgelb. F: 239° (unkorr.) (GILBERT, *Am. Soc.* **49**, 292). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von etwas Anilin.

N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{10}O_6N_4 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH-]_2$ (H 400). *B.* Analog N.N'-Bis-[2-nitro-benzoyl]-hydrazin (S. 247) (DANN, DAVIES, *Soc.* **1929**, 1051, 1055). — F: 291°. [BÄRMANN]

4-Fluor-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NF$, Formel I. *B.* Durch Oxydation von 4-Fluor-2-nitro-diphenyl mit Chromsäure in Eisessig (VAN HOVE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **8**, 517; *C.* **1923** I, 312). — Gelblich. F: 130°.

4-Fluor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NF$, Formel II (E I 165). Zur Bildung durch Nitrierung von 4-Fluor-benzoesäure vgl. ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **7**, 534; *C.* **1922** I, 22. — Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Petroläther und Benzol; Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,4859, bei 40°: 0,8873, bei 60°: 2,2926 g in 100 cm^3 (R., *Bl. Acad. Belgique* [5] **7**, 537). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $4,3\times 10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (R., *Bl. Acad. Belgique* [5] **7**, 543). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriummethylat-Lösung bei 25°: R., *Bl. Acad. Belgique* [5] **7**, 547. — Die Alkalisalze sind rot und leicht löslich in Wasser; die Erdalkalisalze sind gelb bis orange und leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_9H_8O_4NF = O_2N\cdot C_6H_3F\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelb. F: 45,3° (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **7**, 536; *C.* **1922** I, 22). Schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol.

4-Fluor-3-nitro-benzoylchlorid $C_7H_3O_3NFCl = O_2N\cdot C_6H_3F\cdot COCl$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{130}: 210° (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **7**, 536; *C.* **1922** I, 22). Löslich in Alkohol und Äther. — Gegen Wasser ziemlich beständig. Gibt mit 1 Mol Ammoniak in absol. Äther 4-Fluor-3-nitro-benzamid, mit wäßr. Ammoniak 3-Nitro-4-amino-benzamid.

4-Fluor-3-nitro-benzamid $C_7H_5O_3N_2F = O_2N\cdot C_6H_3F\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Ammoniak auf 4-Fluor-3-nitro-benzoylchlorid in absol. Äther (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **7**, 536; *C.* **1922** I, 22). — F: 153°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther.

4-Chlor-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl$, Formel III (H 401; E I 165). Darstellung durch Verseifung des Nitrils mit Schwefelsäure (H 401): HUNN, *Am. Soc.* **45**, 1026.

4-Chlor-2-nitro-benzonitril $C_7H_3O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CN$ (H 401). Darstellung aus 4-Chlor-2-nitro-anilin nach CLAUS, KURZ (*J. pr.* [2] 37, 197): HUNN, *Am. Soc.* 45, 1026. — F: 97°. — Liefert bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure 4-Chlor-2-amino-benzamid.

2-Chlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl$, Formel IV (H 402). *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 2-Chlor-3-nitro-toluol mit Salpetersäure (D: 1,37) (KENNER, STUBBINGS, *Soc.* 119, 598). Durch Einw. von Chlor auf Anhydro-[3-nitro-2-hydroxymercuri-benzoesäure] (Syst. Nr. 2354) (WHITMORE, CULHANE, *Am. Soc.* 51, 604). — F: 181° (K., ST.), 180—182° (WH., C.). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin, Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver in Alkohol 6-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (TUTTLE, *Am. Soc.* 45, 1916).

Methylester $C_8H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 70° (KENNER, STUBBINGS, *Soc.* 119, 598). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 225—235° 6.6′-Dinitro-diphensäure-dimethylester.

Äthylester $C_9H_8O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp: 314° (Zers.) (KENNER, STUBBINGS, *Soc.* 119, 598). — Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol auf 100° 7-Nitro-indazolon (Syst. Nr. 3567); beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol auf 100° erhält man 6-Nitro-hydrazobenzol-carbonsäure-(2)-äthylester und 2-Phenyl-7-nitro-indazolon (K., WITHAM, *Soc.* 119, 1056, 1057).

4-Chlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl$, Formel V (H 402; E I 165). *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-butyrophenon durch Oxydation mit Chromschwefelsäure (MORGAN, HICKINBOTTOM, *Soc.* 119, 1888). — *Darst.* Man erwärmt 4-Chlor-benzoesäure mit 4 Vol. Salpetersäure (D: 1,5) auf dem Wasserbad bis zur Lösung; Ausbeute ca. 90% (KING, MURCH, *Soc.* 127, 2646). —

I. (CO_2H, $\cdot NO_2$, F) II. (CO_2H, $\cdot NO_2$, F) III. (CO_2H, $\cdot NO_2$, Cl) IV. (CO_2H, $\cdot Cl$, $\cdot NO_2$) V. (CO_2H, $\cdot NO_2$, Cl) VI. (CO_2H, $Cl \cdot$, $\cdot NO_2$)

F: 182,5° (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 537; *C.* 1922 I, 22). Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,052, bei 40°: 0,071, bei 60°: 0,1367 g in 100 cm³ (R.). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $4,8 \times 10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (R.). — Geschwindigkeit der Abspaltung von Chlorwasserstoff bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 82°: DAVIES, WOOD, *Soc.* 1928, 1129. Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$-Lösung in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff 2-Mercapto-benzthiazol-carbonsäure-(5) (Syst. Nr. 4330) (TEPPEMA, SEBRELL, *Am. Soc.* 49, 1757).

4-Chlor-3-nitro-benzonitril $C_7H_3O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CN$ (H 403). *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-benzonitril mit auf 0° abgekühlter Salpetersäure (D: 1,52) (MATTAAR, *R.* 41, 26) oder mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 5° (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* 1927, 1118). — F: 100—101° (LE F., TURNER), 101° (DUNLOP, MACRAE, TUCKER, *Soc.* 1934, 1676). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriummethylat- und Natriumäthylat-Lösung sowie mit Natriumphenolat in Methanol und Alkohol bei 25°: M., *R.* 41, 105, 107, 110. Gibt beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3-Nitro-4-hydrazino-benzonitril (Syst. Nr. 2080) (M., *R.* 41, 33). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entstehen 2-Nitro-4-cyan-hydrazobenzol (Syst. Nr. 2080) und 2-Phenyl-5-cyan-benztriazol (Syst. Nr. 3902) (M., *R.* 41, 36). Bei der Umsetzung mit α-Methyl-phenylhydrazin erhält man 3-Nitro-4-[β-methyl-β-phenyl-hydrazino]-benzonitril (M., *R.* 41, 37). Geschwindigkeit der Reaktion mit Piperidin in Benzol bei 15° und beim Siedepunkt: BREWIN, TURNER, *Soc.* 1928, 332.

6-Chlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl$, Formel VI (H 403). *B.* Durch Oxydation von 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd mit Permanganat in alkal. Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* 1926, 151). — Zur Darstellung durch Nitrierung von 2-Chlor-benzoesäure (H 403) vgl. H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 162. — Beim Erhitzen mit 2-Nitro-anilin, Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Isoamylalkohol auf 155° entstehen neben beträchtlichen Mengen einer bei 140—141° schmelzenden Säure (gelbe Krystalle aus Xylol) geringe Mengen 4.2′-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) und 5-Nitro-salicylsäure (GOLDSTEIN, RODEL, *Helv.* 9, 771). Gibt beim Erhitzen mit α-Naphthylamin, Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver in Glycerin auf 140° 5-Nitro-2-α-naphthylamino-benzoesäure (LESNIANSKI, *Bl. Acad. polon.* [A] 1929, 86; *C.* 1929 I, 3105); reagiert analog mit β-Naphthylamin (L.), m-Phenylendiamin (GOLDSTEIN, DE SIMÓ, *Helv.* 10, 603), N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin und N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (TUTTLE, *Am. Soc.* 45, 1911), 4-Amino-phenol (G., VAYMATCHAR, *Helv.* 11, 243), p-Anisidin und p-Phenetidin (L.). Bei der analogen Umsetzung mit N.N-Diäthyl-m-phenylendiamin entsteht 4.4′-Dinitro-diphensäure (TUTTLE), beim Erhitzen mit p-Phenylendiamin, Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver in

Isoamylalkohol auf 150° erhält man 4-Nitro-4'-amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) und N.N'-Bis-[6-chlor-3-nitro-benzoyl]-p-phenylendiamin (?) (GOLDSTEIN, RODEL, *Helv.* **9**, 769). Gibt bei kurzem Erhitzen mit Piperidin 5-Nitro-2-piperidino-benzoesäure (TUTTLE, *Am. Soc.* **45**, 1914; LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1927**, 1117).

Kaliumsalz. Nadeln (MINAJEW, RIPPER, Ж. **54**, 677; *C.* **1924** I, 905).

Äthylester $C_9H_8O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 403). *B.* Durch Erhitzen von 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1927**, 1117). — Kp_{16}: 190—191°. — Liefert mit Hydrazinhydrat in siedendem absolutem Alkohol 5-Nitro-2-hydrazino-benzoesäure-äthylester und 5-Nitro-indazolon (KENNER, WITHAM, *Soc.* **119**, 1055). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin erhielten KENNER, WITHAM entgegen den Angaben von RUPE (*B.* **30**, 1099; H 403) nur 5-Nitro-2-phenylhydrazino-benzoesäure-äthylester.

6-Chlor-3-nitro-benzonitril $C_7H_3O_2N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CN$ (H 404). *B.* Aus 2-Chlor-benzonitril durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) bei Zimmertemperatur (BORSCHE, *B.* **54**, 664; BAUDET, *R.* **43**, 708). Beim Erwärmen von 6-Chlor-3-nitro-α-benzaldoxim (E II 7, 203) mit PCl_5 in absol. Äther (MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* **446**, 224). — F: 105° bis 106° (M., Z., v. K.), 108—109° (Bo.; BAU.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad 5-Nitro-2-methoxy-benzonitril; reagiert analog mit Natrium-äthylat-Lösung und mit Natriumphenolat in Alkohol (BAU., *R.* **43**, 709). Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriummethylat- und Natriumäthylat-Lösung bei 25° und 35°: BAU., *R.* **43**, 719, 721, 722, 723. Gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 130° 5-Nitro-2-amino-benzonitril; reagiert unter ähnlichen Bedingungen mit Methylamin, Äthylamin, Dimethylamin, Anilin, m-Toluidin, p-Toluidin und p-Phenylendiamin, jedoch nicht mit o-Toluidin und Methylanilin (BAU., *R.* **43**, 710, 712, 713, 714, 715). Mit Hydrazinhydrat in Alkohol erhält man 5-Nitro-2-hydrazino-benzonitril (BAU., *R.* **43**, 714; Bo., *B.* **54**, 664). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol im Rohr auf 135° entsteht 4-Nitro-2-cyan-hydrazobenzol (BAU., *R.* **43**, 718). — Ruft auf der Haut heftiges Jucken hervor (BAU., *R.* **43**, 709).

VII. (CO_2H; Cl; NO_2) VIII. (CO_2H; Cl; NO_2; Cl) IX. (CO_2H; Cl; NO_2; Cl) X. (CO_2H; NO_2; Cl; Cl; Cl) XI. (CO_2H; NO_2; Br)

2-Chlor-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl$, Formel VII (H 404). Bei der Einw. von p-Phenylendiamin in Gegenwart von Kupferpulver und Kaliumcarbonat in siedendem Isoamylalkohol entsteht 4-Nitro-benzoesäure (GOLDSTEIN, DE SIMÓ, *Helv.* **10**, 603).

2.5-Dichlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_3O_4NCl_2$, Formel VIII. *B.* Durch Oxydation von 2.5-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd mit alkal. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 2381). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220°.

4.6-Dichlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_3O_4NCl_2$, Formel IX. *B.* Durch Behandeln von 2.4-Dichlor-benzoesäure mit Salpeterschwefelsäure bei 10° (VILLIGER, *B.* **61**, 2598). — Tafeln (aus 30%iger Essigsäure). F: 161—163°. Ist isomorph mit 6-Chlor-3-nitro-4-oxy-benzoesäure. — Liefert beim Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge 6-Chlor-3-nitro-4-oxy-benzoesäure. Mit alkoh. Ammoniak im Autoklaven bei 150° erhält man 4-Nitro-phenylendiamin-(1.3) (V., *B.* **61**, 2597). — Calciumsalz. Krystalle. Schwer löslich.

3.4.5-Trichlor-2-nitro-benzoesäure $C_7H_2O_4NCl_3$, Formel X. *B.* Durch Oxydation von 3.4.5-Trichlor-2-nitro-benzaldehyd mit Permanganat in alkal. Lösung (VAN DE BUNT, *R.* **48**, 133). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181—181,5°. Sehr leicht löslich in Aceton und Äther, ziemlich leicht in Chloroform, Alkohol und heißem Wasser, mäßig in Benzol, schwer in Petroläther. — Wird beim Kochen mit absol. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure in 3.4.5-Trichlor-2.6-dinitro-benzoesäure übergeführt.

3-Brom-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr$, Formel XI (H 405; E I 165). *B.* Durch Oxydation von 3-Brom-2-nitro-toluol mit Permanganat in siedender Magnesiumsulfat-Lösung (BURTON, HAMMOND, KENNER, *Soc.* **1926**, 1804; vgl. ELSON, GIBSON, JOHNSON, *Soc.* **1929**, 2741).

Äthylester $C_9H_8O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 406). Nadeln. F: 132° [1]) (BURTON, HAMMOND, KENNER, *Soc.* **1926**, 1804). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 180° 2.2'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-diäthylester.

4-Brom-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr$, Formel XII (H 406). *B.* Durch Oxydation von 4-Brom-2-nitro-toluol mit Salpetersäure (D: 1,37) oder besser mit Permanganat in siedender

[1]) Vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hauptwerk.

Magnesiumsulfat-Lösung (BURTON, HAMMOND, KENNER, *Soc.* **1926**, 1803). Durch Umsetzung von diazotierter 2-Nitro-4-amino-benzoesäure mit Kalium-kupfer(I)-bromid-Lösung; Ausbeute ca. 50% (ETTINGER, FRIEDLÄNDER, *B.* **45** [1912], 2079).

2-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr$, Formel XIII (H 406; E I 165). Zur Bildung aus Anhydro-[3-nitro-2-hydroxymercuri-benzoesäure] und Brom (E I 165) vgl. noch WHITMORE, CULHANE, *Am. Soc.* **51**, 604.

4-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr$, Formel XIV (H 406; E I 165). *B.* Bei der Oxydation von 4-Brom-3-nitro-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 21, 24). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 203° (H., B.). Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,0265, bei 40°: 0,0492, bei 60°: 0,1 g in 100 cm^3 (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **7**, 536; *C.* **1922** I, 22). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $5,7\times10^{-1}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (R., *Bl. Acad. Belgique* [5] **7**, 544; *C.* **1922** I, 22).

Äthylester $C_9H_8O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 407). F: 75° (BORSCHE, *B.* **54**, 661 Anm. 1). — Liefert beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3-Nitro-4-hydrazino-benzoesäure-äthylester (B., *B.* **54**, 661). Gibt mit Natriumphenolat in siedendem Benzol 3-Nitro-4-phenoxy-benzoesäure-äthylester (B., *B.* **56**, 1490).

4-Brom-3-nitro-benzonitril $C_7H_3O_2N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CN$ (H 407; E I 165). Darstellung durch Behandlung von 4-Brom-benzonitril mit Salpetersäure (D: 1,52) (vgl. E I 165): MATTAAR, *R.* **41**, 25. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad 3-Nitro-4-methoxy-benzonitril; reagiert analog mit Natriumäthylat-Lösung (M.) und mit Natriumphenolat in Alkohol (M.) oder in Benzol (BORSCHE, *B.* **56**, 1490). Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriummethylat- und Natriumäthylat-Lösung bei 25°: M., *R.* **41**, 106, 107. Umsetzung mit aliphatischen und aromatischen Aminen: M., *R.* **41**, 27—33. Reagiert mit Hydrazinhydrat wie die entsprechende Chlorverbindung (S. 275) (M., *R.* **41**, 33; B., *B.* **54**, 660); analoge Umsetzung erfolgt auch beim Erwärmen mit Benzhydrazid und Natriumacetat in Alkohol (B., *B.* **54**, 662). Geschwindigkeit der Reaktion mit Piperidin in Benzol bei 15° und beim Siedepunkt: BREWIN, TURNER, *Soc.* **1928**, 332.

XII. (CO_2H; NO_2; Br) XIII. (CO_2H; Br; NO_2) XIV. (CO_2H; NO_2; Br) XV. (CO_2H; Br; NO_2) XVI. (CO_2H; Br; NO_2)

5-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr$, Formel XV (H 407; E I 166). *B.* Durch Oxydation von 5-Brom-3-nitro-diphenyl mit Chromtrioxyd in Eisessig (SCARBOROUGH, WATERS, *Soc.* **1927**, 1138). — F: 159—160° (korr.).

6-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr$, Formel XVI (H 407; E I 166). *B.* Beim Erwärmen von 2-Brom-acetophenon mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure auf ca. 140° (MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* **446**, 224). — F: 180—181° (BAMBERGER, *B.* **57**, 2090).

6-Brom-3-nitro-benzonitril $C_7H_3O_2N_2Br = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CN$ (H 408). *B.* Aus 2-Brom-benzonitril und absol. Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (BAUDET, *R.* **43**, 709). — Krystalle (aus Alkohol). F: 121°. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad 5-Nitro-2-methoxy-benzonitril. Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriummethylat- und Natriumäthylat-Lösung bei 25° und 35°: B., *R.* **43**, 719, 722, 723, 724. — Ruft auf der Haut heftiges Jucken hervor.

2-Brom-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr$, s. nebenstehende Formel (H 408). *B.* Bei der Oxydation von 2-Brom-4-nitro-toluol mit 30%iger Salpetersäure in Gegenwart von Quecksilber und Kaliumchlorat bei 100° (FREJKA, VITHA, *C.* **1925** II, 1153; *Chem. Abstr.* **19** [1925], 2332). Aus den Estern der 4-Nitro-2-chlormercuri-benzoesäure beim Behandeln mit Bromwasser und nachfolgenden Verseifen (WHITMORE, MIDDLETON, *Am. Soc.* **44**, 1549). — F: 163° (WH., M.), 166—167° (F., V.).

(CO_2H; Br; NO_2)

2-Brom-4-nitro-benzoesäure-[β-chlor-äthylester] $C_9H_7O_4NClBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. Nadeln. F: 59—60° (FREJKA, VITHA, *C.* **1925** II, 1153; *Chem. Abstr.* **19** [1925], 2332).

Äthylenglykol-bis-[2-brom-4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{10}O_8N_2Br_2 = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-Brom-4-nitro-benzoesäure und Äthylenbromid bei 110° (FREJKA, VITHA, *C.* **1925** II, 1153; *Chem. Abstr.* **19** [1925], 2332). — Krystalle (aus Chloroform). F: 134—135°.

2-Brom-4-nitro-benzoylchlorid $C_7H_3O_3NClBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot COCl$. *B.* Aus 2-Brom-4-nitro-benzoesäure und Phosphorpentachlorid (FREJKA, VITHA, *C.* **1925** II, 1153; *Chem. Abstr.* **19** [1925], 2332). — Nadeln. F: 132—133°.

3.4.5-Tribrom-2-nitro-benzoesäure $C_7H_2O_4NBr_3$, Formel I. *B.* Durch Oxydation von 3.4.5-Tribrom-2-nitro-benzaldehyd mit alkal. Permanganat-Lösung (JANSE, *R.* **40**, 304). — Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich bei 240°, ist bei 264° geschmolzen.

3.4.5.6-Tetrabrom-2-nitro-benzoesäure $C_7HO_4NBr_4$, Formel II. *B.* Durch Nitrierung von 2.3.4.5-Tetrabrom-benzoesäure mit Salpetersäure und wenig Schwefelsäure bei 50—55° (VAN DE BUNT, *R.* 48, 140). — F: 238—240°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol, sehr schwer in Petroläther.

I. CO_2H, NO_2, Br, Br, Br II. CO_2H, NO_2, Br, Br, Br, Br III. CO_2H, NO_2, I IV. CO_2H, I, NO_2 V. CO_2H, NO_2, I

4-Jod-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI$, Formel III (E I 166). *B.* Durch Behandeln von 4-Jod-2-nitro-toluol mit Chromschwefelsäure in Eisessig + Acetanhydrid bei 5—15° (KALB, VOGEL, *B.* 57, 2123). — Blättchen. F: 192—193°.

2-Jod-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI$, Formel IV. *B.* Beim Behandeln von Anhydro-[3-nitro-2-hydroxymercuri-benzoesäure] mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (WHITMORE, CULHANE, *Am. Soc.* **51**, 604). Entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute beim Diazotieren von 3-Nitro-anthranilsäure mit Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ und rauchender Salpetersäure unterhalb 10° und nachfolgenden Behandeln mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (JAMES, KENNER, STUBBINGS, *Soc.* **117**, 776). — Prismen (aus Wasser). F: 206° (J., K., ST.), 204—205,5° (WH., C.).

Äthylester $C_9H_8O_4NI = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Tafeln. F: 54° (KENNER, STUBBINGS, *Soc.* **119**, 599). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 225—235° 6.6'-Dinitro-diphensäure-diäthylester.

4-Jod-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI$, Formel V (H 409). *B.* Durch Oxydation von 4-Jod-3-nitro-benzaldehyd mit wäßr. Permanganat-Lösung (HODGSON, BEARD, *Soc.* **1927**, 25). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 213°.

VI. CO_2H, I, NO_2 VII. CO_2H, I, NO_2 VIII. CO_2H, I, I, NO_2, I IX. CO_2H, NO_2, NO X. CO_2H, NO, NO_2

5-Jod-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI$, Formel VI (H 409). *B.* Durch Diazotieren von 5-Nitro-3-amino-benzoesäure mit rauchender Salpetersäure und Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ unterhalb —2° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (MCALISTER, KENNER, *Soc.* **1928**, 1914).

Äthylester $C_9H_8O_4NI = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Prismen. F: 59—60° (MCALISTER, KENNER, *Soc.* **1928**, 1914).

2-Jod-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI$, Formel VII (H 409; E I 166). Zur Bildung durch Behandlung von diazotierter 4-Nitro-2-amino-benzoesäure mit Kaliumjodid-Lösung (E I 166) vgl. BRENANS, PROST, *C. r.* **178**, 1555; PUFAHL, *B.* **62**, 2818. — F: 146—147° (korr.) (PU.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol (BR., PR.). — Bariumsalz. Gelb (BR., PR.).

Methylester $C_8H_6O_4NI = O_2N\cdot C_6H_3I\cdot CO_2\cdot CH_3$. Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 94° (korr.) (PUFAHL, *B.* **62**, 2818). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 200° 5.5'-Dinitro-diphensäure-dimethylester.

4.5.6-Trijod-2-nitro-benzoesäure $C_7H_2O_4NI_3$, Formel VIII. *B.* Aus diazotierter 2.4-Dijod-6-nitro-3-amino-benzoesäure und Kaliumjodid-Lösung (KALB, Mitarb., *B.* **59**, 1869). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 235°.

4-Nitroso-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_5N_2$, Formel IX. *B.* Durch Behandlung von 2.4-Dinitro-benzaldehyd mit Kaliumcyanid-Lösung in Eisessig (HELLER, *J. pr.* [2] **106**, 12). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Färbt sich von 210° an dunkel; F: ca. 230° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Löslich in Eisessig, schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln; die Lösung in Eisessig ist in der Hitze grün und wird beim Erkalten gelb. Leicht löslich in Sodalösung mit gelber Farbe. Löst sich in Natronlauge unter Dunkelfärbung und Zersetzung. — Wird von rauchender Salpetersäure zu 2.4-Dinitro-benzoesäure oxydiert.

Methylester $C_8H_6O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(NO)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Dimethylsulfat in Sodalösung (HELLER, *J. pr.* [2] **106**, 12). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 141° (unter Grünfärbung). Schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Benzol und Chloroform mit grüner Farbe.

2-Nitroso-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_5N_2$, Formel X (H 411). *B.* Entsteht aus 2.4-Dinitro-benzaldehyd (vgl. H 411) auch bei Einw. von Kaliumcyanid und Ammoniumacetat in eiskaltem wäßrig-alkoholischem Ammoniak (HELLER, *J. pr.* [2] **106**, 11). — Ammoniumsalz. Krystallinisch.

2.3-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2$, Formel XI (H 411). *B.* Bei der Oxydation von 2.3-Dinitro-1-äthyl-benzol mit Kaliumdichromat und siedender 65%iger Schwefelsäure (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* **1928**, 981). — Mischbarkeit mit Wasser bei Drucken zwischen 10 und 110 kg/cm²: TIMMERMANS, *J. Chim. phys.* **20**, 506. Kritische Lösungstemperatur des Systems mit Wasser: 123,3° (T.).

Methylester $C_8H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. Tafeln (aus Methanol). F: 134° (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* **1928**, 981).

CO_2H · NO_2 · NO_2 — XI. CO_2H · NO_2 · NO_2 — XII. CO_2H · NO_2 · O_2N — XIII. CO_2H · O_2N · NO_2 — XIV. CO_2H · O_2N · NO_2 — XV.

2.4-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2$, Formel XII (H 411; E I 166). *B.* Durch Oxydation von 2.4-Dinitro-benzaldehyd oder von 4-Nitroso-2-nitro-benzoesäure mit rauchender Salpetersäure (HELLER, *J. pr.* [2] **106**, 12). — Verteilung zwischen Wasser einerseits und Xylol, Chloroform oder Äther andererseits bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 221, 228, 621. Wird der Lösung in Aceton beim Schütteln mit Glycerin bei 25° nicht entzogen (SM., *J. phys. Chem.* **25**, 729). Dichte und Viscosität von Lösungen in Methanol und Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* **122**, 373. Elektrische Leitfähigkeit von 2.4-Dinitro-benzoesäure in wasserhaltigem Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 141; von Gemischen mit Anilin in Methanol bei 25°: GO., AAS, *Ph. Ch.* **112**, 441. Ionenbeweglichkeit in Methanol und Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 606. Scheinbares Reduktionspotential bei verschiedenem p_H bei 24°: CONANT, LUTZ, *Am. Soc.* **46**, 1261. — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium in Wasser m-Phenylendiamin, in Alkohol geringe Mengen 2-Nitro-4-amino-benzoesäure (KORCZYNSKI, PIASECKI, *Anz. Akad. Krakau* [A] **1917**, 178, 182; *C.* **1921** I, 866). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1946.

Ammoniumsalz $NH_4C_7H_3O_6N_2$. Bei 20° lösen 100 g Wasser 62,70 g, 100 g Methanol 21,39 g, 100 g Alkohol 3,85 g (MCMASTER, PRATTE, *Am. Soc.* **45**, 3000). — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, AAS, *Ph. Ch.* **112**, 426; in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 113. — Phenylhydrazinsalz. F: 163° (Zers.) (HELLER, *J. pr.* [2] **106**, 12).

Butylester $C_{11}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Krystalle (aus Eisessig). F: 70° (BRILL, *Am. Soc.* **48**, 1323).

N-[2.4-Dinitro-benzoyl]-benzimidchlorid $C_{14}H_8O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot N{:}CCl\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 2.4-Dinitro-benzil-7'-oxim in kaltem Äther (BISHOP, BRADY, *Soc.* **121**, 2369). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, beim Aufbewahren in feuchtem Äther oder rascher bei der Einw. von verd. Natronlauge auf die äther. Suspension unter Bildung von Benzonitril und 2.4-Dinitro-benzoesäure.

2.4-Dinitro-benzonitril $C_7H_3O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CN$ (H 412). *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf 2.4-Dinitro-benzil-7-oxim in kaltem Äther (BISHOP, BRADY, *Soc.* **1926**, 813).

2.5-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2$, Formel XIII (H 412). *B.* Bei der Oxydation von 2.5-Dinitro-1-äthyl-benzol mit Chromschwefelsäure oder Salpetersäure (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* **1928**, 982). — Darstellung durch aufeinanderfolgende Oxydation von 5-Nitro-2-amino-toluol mit Kaliumpersulfat und konz. Schwefelsäure und mit Chromschwefelsäure: LANGLEY, *Org. Synth.* **22** [1942], 44.

2.6-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2$, Formel XIV (H 412; E I 166). *B.* Durch Oxydation von 2.6-Dinitro-1-äthyl-benzol mit siedender rauchender Salzsäure (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* **1928**, 980).

3.5-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2$, Formel XV (H 413; E I 167). *B.* Durch Oxydation von 3.5-Dinitro-1-äthyl-benzol mit Kaliumdichromat und 50%iger Schwefelsäure (BRADY, DAY, ALLAM, *Soc.* **1928**, 982). — Darstellung durch Nitrierung von Benzoesäure (vgl. H 413):

KING, MURCH, *Soc.* 127, 2638; BREWSTER, WILLIAMS, PHILLIPS, *Org. Synth.* 22 [1942], 48. 49. — F: 205° (CHATTAWAY, COULSON, *Soc.* 1927, 579). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2003. Löslichkeit bei 25° in trockenem Benzol: $4,88 \times 10^{-3}$, in mit Wasser gesättigtem Benzol: $8,676 \times 10^{-3}$ Mol/kg (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 131, 180). Verteilung zwischen Wasser einerseits und Xylol, Chloroform und Äther andererseits bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 221, 229, 621. Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] 148, 370. Dichte und Viscosität einer Lösung in Methanol bei 25°: GOLDSCHMIDT, AARFLOT, *Ph. Ch.* 122, 375. Elektrische Leitfähigkeit von 3.5-Dinitro-benzoesäure bei 25° in wasserhaltigem Alkohol: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 99, 142; von Gemischen mit Anilin in Methanol: GO., AAS, *Ph. Ch.* 112, 440; von Gemischen mit α-Picolin und Anilin: GO., JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* 110, 257. Ionenbeweglichkeit in Methanol und Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 606. Einfluß von 3.5-Dinitro-benzoesäure auf die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoaminobenzol in 4-Amino-azobenzol in Anilin-Lösung bei 45°: GOLDSCHMIDT, JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* 110, 252. — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumpersulfat in wäßr. Lösung in der Hauptsache Salpetersäure, wenig Blausäure und sehr wenig Ammoniak (RICCA, *G.* 57, 272). Wird durch Schwefelammonium in heißer wäßriger Lösung zu 3.5-Diamino-benzoesäure reduziert (KORCZYNSKI, PIASECKI, *Anz. Akad. Krakau* [A] 1917, 182; *C.* 1921 I, 866). — Gibt mit 2.5-Dioxo-piperazin und analogen Verbindungen, mit Cystin und Cystein, sowie mit Peptonen und Proteinen in siedender Sodalösung rote Färbungen (ABDERHALDEN, KOMM, *H.* 140, 100). Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* 56, 1946.

Natriumsalz $NaC_7H_3O_6N_2$. Dichte, Viscosität und elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Formamid bei 15°, 25° und 35°: DAVIS, JOHNSON, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 84. Elektrische Leitfähigkeit bei 25° in absolutem und wasserhaltigem Methanol: GOLDSCHMIDT, AAS, *Ph. Ch.* 112, 425; in wasserhaltigem Alkohol: G., *Ph. Ch.* 99, 135. — Eisen(III)-salz $Fe_3(C_7H_3O_6N_2)_8(OH)$. Fleischrotes Pulver (WEINLAND, HERGET, *Ar.* 1924, 176).

3.5-Dinitro-benzoesäure-methylester, Methyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_8H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 414). *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid, Methanol und Pyridin in Benzol (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 110—110,5° (R.), 107,8° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3.5-Dinitro-benzoesäure-äthylester, Äthyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_9H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 414). *B.* Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 93—94° (R.), 92,7° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3.5-Dinitro-benzoesäure-[β-chlor-äthylester] $C_9H_7O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylenchlorhydrin mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid (JONES, BURNS, *Am. Soc.* 47, 2973). — F: 92°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

3.5-Dinitro-benzoesäure-propylester, Propyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{10}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 74—75° (R.), 73° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3.5-Dinitro-benzoesäure-[γ-chlor-propylester] $C_{10}HO_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Trimethylenchlorhydrin und 3.5-Dinitro-benzoylchlorid (BENNETT, HEATHCOAT, *Soc.* 1929, 271). — Tafeln (aus Petroläther). F: 77°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[β.γ-dibrom-propylester] $C_{10}H_8O_6N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 3.5-Dinitro-benzoesäure-allylester in Chloroform (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 1926, 3147). — Tafeln (aus Alkohol). F: 85°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-isopropylester, Isopropyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{10}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Isopropylalkohol in Äther (FIERZ-DAVID, HANNIG, *Helv.* 8, 922) oder in Gegenwart von Pyridin in Benzol (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 121—122° (R.), 122,1° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3.5-Dinitro-benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropylester], α-Dichlorhydrin-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{10}H_8O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus α-Dichlorhydrin und 3.5-Dinitro-benzoylchlorid bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 1926, 3151). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-butylester, Butyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{11}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — Krystalle (aus Eisessig). F: 61° (BRILL, *Am. Soc.* 43, 1323), 61—63° (R.), 62,5° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426), 64° (MARVEL, BRODERICK, *Am. Soc.* 47, 3047).

3.5-Dinitro-benzoesäure-sek.-butylester, sek.-Butyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{11}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)CH_3 \cdot C\ O_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus sek.-Butylalkohol und 3.5-Dinitro-benzoylchlorid bei 85—90° (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75,6° (korr.).

3.5-Dinitro-benzoesäure-isobutylester, Isobutyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{11}H_{12}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 87—88° (R.), 86,5° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3.5-Dinitro-benzoesäure-tert.-butylester, tert.-Butyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{11}H_{12}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von tert.-Butylalkohol mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Pyridin in Benzol (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 141,5—142,5°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-n-amylester, n-Amyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{12}H_{14}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 46,4° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

Methylpropylcarbinol-[3.5-dinitro-benzoat], sek.-n-Amyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{12}H_{14}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem sek.-Butylester (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426). — Krystalle (aus Alkohol). F: 62,1° (korr.).

3.5-Dinitro-benzoat des 1-Chlor-pentanols-(2) $C_{12}H_{13}O_6N_2Cl$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-pentanol-(2) mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid auf 135° (KOELSCH, MCELVAIN, *Am. Soc.* 51, 3393). — Tafeln (aus Alkohol). F: 83—84°.

Diäthylcarbinol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{12}H_{14}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diäthylcarbinol mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Pyridin (CONANT, BLATT, *Am. Soc.* 51, 1234). — Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 101°.

sek.-Butylcarbinol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{12}H_{14}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 70—70,5°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-tert.-amylester, tert.-Amyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{12}H_{14}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem tert.-Butylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 117—118°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-isoamylester, Isoamyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{12}H_{14}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 61—62°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-n-hexylester, n-Hexyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{13}H_{16}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 60—61° (R.), 58,4° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

Methylbutylcarbinol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{13}H_{16}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog dem sek.-Butylester (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426). — Krystalle (aus Alkohol). F: 38,6° (korr.).

3.5-Dinitro-benzoesäure-isohexylester, Isohexyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{13}H_{16}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 69,8° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3.5-Dinitro-benzoesäure-n-heptylester, n-Heptyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{14}H_{18}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 47—48,5° (R.), 46,9° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

Methyl-n-amyl-carbinol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{14}H_{18}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem sek.-Butylester (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426). — Krystalle (aus Alkohol). F: 49,4° (korr.).

3.5-Dinitro-benzoesäure-isoheptylester, Isoheptyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{14}H_{18}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 54,5° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3.5-Dinitro-benzoesäure-n-octylester, n-Octyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{15}H_{20}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 61—62° (R.), 60,8° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3.5-Dinitro-benzoesäure-dl-octyl-(2)-ester, dl-Methyl-n-hexyl-carbinol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{15}H_{20}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 32,2° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426; vgl. REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802).

3.5-Dinitro-benzoesäure-isooctylester, Isooctyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{15}H_{20}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 58,3° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

3.5-Dinitro-benzoesäure-n-nonylester, n-Nonyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{16}H_{22}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 52,2° (korr.) (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426).

Methyl-n-heptyl-carbinol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{16}H_{22}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Analog dem sek.-Butylester (MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426). — Krystalle (aus Alkohol). F: 42,8° (korr.).

Propyl-tert.-amyl-carbinol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{16}H_{22}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. F: 71,5—72,5° (CONANT, WEBB, MENDUM, *Am. Soc.* 51, 1253).

3.5-Dinitro-benzoesäure-n-decylester, n-Decyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{17}H_{24}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methylester (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 56° bis 57°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-allylester, Allyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{10}H_8O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Allylalkohol und 3.5-Dinitro-benzoylchlorid bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 1926, 3147) oder bei Gegenwart von Pyridin in Benzol (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — Nadeln (aus Alkohol). F: 50° (FAI., FO.), 49—50° (R.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in wäßr. Aceton Glycerin-α-[3.5-dinitro-benzoat] (FAI., FO). Gibt mit Brom in Chloroform 3.5-Dinitro-benzoesäure-[β.γ-dibrom-propylester] (FAI., FO.).

3.5-Dinitro-benzoesäure-cyclohexylester, Cyclohexyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{13}H_{14}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Cyclohexanol in Äther (FIERZ-DAVID, HANNIG, *Helv.* 8, 921) oder in Benzol + Pyridin (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 112° bis 113° (R.), 125° (F.-D., H.).

3.5-Dinitro-benzoat des cis-1-Äthyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 99° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] 45, 967).

3.5-Dinitro-benzoat des trans-1-Äthyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 105° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] 45, 968).

3.5-Dinitro-benzoat des cis-1-Propyl-cyclopentanols-(2) $C_{15}H_{18}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 70—71° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] 45, 757).

3.5-Dinitro-benzoat des trans-1-Propyl-cyclopentanols-(2) $C_{15}H_{18}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 30—31° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] 45, 757).

Äthyl-cyclopentyl-carbinol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{15}H_{18}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_5H_9$. Krystalle (aus Alkohol). F: 88—89° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] 45, 966).

3.5-Dinitro-benzoat des $1^c.3^c$-Dipropyl-cyclopentanols-(2^c) $C_{18}H_{24}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_5H_7(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 40,5—41,5° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] 45, 765).

3.5-Dinitro-benzoat des $1^c.3^c$-Dipropyl-cyclopentanols-(2^t) $C_{18}H_{24}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_5H_7(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. Blättchen (aus Petroläther). F: 45—46° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] 45, 765).

3.5-Dinitro-benzoesäure-geranylester, Geranyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{17}H_{20}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Geraniol bei Gegenwart von Pyridin in Benzol (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — F: 62—63°.

3.5-Dinitro-benzoat eines α-Terpineols $C_{17}H_{20}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_8 \cdot CH_3$. Gelbliche Krystalle. F: 78—79° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802).

3.5-Dinitro-benzoat des cis-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) $C_{19}H_{24}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_{11}$. F: 122,5—123,5° (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* 186, 704).

3.5-Dinitro-benzoat des trans-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) $C_{19}H_{24}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_{11}$. F: 124—125° (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* 186, 704).

3.5-Dinitro-benzoat des Cyclopentyl-cyclohexyl-carbinols $C_{19}H_{24}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_5H_9) \cdot C_6H_{11}$. F: 102° (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* 186, 704).

3.5-Dinitro-benzoesäure-phenylester, Phenyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{13}H_8O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Natriumphenolat mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in Xylol (BROWN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 11, 608; *C.* 1928 III, 1358). — F: 145—146°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[4-nitro-phenylester] $C_{13}H_7O_8N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 3.5-Dinitro-benzoesäure und 4-Nitro-phenol in kaltem Pyridin (BARNETT, NIXON, *Chem. N.* 129, 190; *C.* 1924 II, 2152). — Krystalle mit 1 $CH_3 \cdot CO_2H$ (aus Eisessig). F: 188°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-o-tolylester, o-Tolyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{14}H_{10}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylester (BROWN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 11, 608; *C.* 1928 III, 1358). — F: 133—134°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-m-tolylester, m-Tolyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{14}H_{10}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylester (BROWN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 11, 608; *C.* 1928 III, 1358). — F: 160—162°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-p-tolylester, p-Tolyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{14}H_{10}O_6N_2$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylester (BROWN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 11, 608; *C.* 1928 III, 1358). — F: 180—182°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[2-äthyl-phenylester] $C_{15}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 108° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] 45, 963).

3.5-Dinitro-benzoesäure-[4-äthyl-phenylester] $C_{15}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Äther). F: 132—133° (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] 45, 963).

3.5-Dinitro-benzoesäure-α-phenäthylester, α-Phenäthyl-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{15}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. F: 95° (ASHWORTH, BURKHARDT, *Soc.* 1928, 1797).

3.5-Dinitro-benzoesäure-carvacrylester, Carvacrol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{17}H_{16}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Phenylester (BROWN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 11, 608; *C.* 1923 III, 1358). — F: 76—77°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-thymylester, Thymol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{17}H_{16}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Phenylester (BROWN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 11, 608; *C.* 1923 III, 1358). — F: 102—103°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[2-methoxy-phenylester], Guajacol-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{14}H_{10}O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylester (BROWN, KREMERS, *J. am. pharm. Assoc.* 11, 608; *C.* 1923 III, 1358). — F: 138—139°.

Glycerin-α-[3.5-dinitro-benzoat] $C_{10}H_{10}O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Mononatriumsalz des Glycerins und 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in Äther, zuletzt bei Siedetemperatur (FAIRBOURNE, FOSTER, *Soc.* 127, 2763). Durch Einw. von Permanganat auf 3.5-Dinitro-benzoesäure-allylester in wäßr. Aceton (FAI., FO., *Soc.* 1926, 3147). Bei der Hydrolyse von Glycerin-α.β-isopropylidenäther-α'-[3.5-dinitro-benzoat] (Syst. Nr. 2691) mit 0,5n-Salzsäure bei 70—80° (FAI., FO., *Soc.* 127, 2764). — Nadeln (aus Chloroform, Alkohol oder Wasser). F: 118°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[α-chlor-benzylester] $C_{14}H_9O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CHCl\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und Benzaldehyd bei Zimmertemperatur in Gegenwart oder Abwesenheit von Zinkchlorid (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 655). — Krystalle (aus Essigester). F: 135—136°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[α-brom-benzylester] $C_{14}H_9O_6N_2Br = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylbromid und Benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 126—127°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[α-chlor-4-brom-benzylester] $C_{14}H_8O_6N_2ClBr = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CHCl\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und 4-Brom-benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 655). — Krystalle (aus Ligroin). F: 145—146°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[2.α-dibrom-benzylester] $C_{14}H_8O_6N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CHBr\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylbromid und 2-Brom-benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 119—122°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-[4.α-dibrom-benzylester] $C_{14}H_8O_6N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CHBr\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylbromid und 4-Brom-benzaldehyd (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 654). — Krystalle (aus Ligroin). F: 151—152°.

[3.5-Dinitro-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_6O_{11}N_4 = [(O_2N)_2C_6H_3\cdot CO]_2O$ (E I 167). Krystalle (aus Toluol). F: 219—221° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 802). — Liefert beim Kochen mit 1,5 bis 2,5 Mol Oxalylchlorid 3.5-Dinitro-benzoylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 606).

3.5-Dinitro-benzoylchlorid $C_7H_3O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot COCl$ (H 414). *B.* und *Darst.* Aus 3.5-Dinitro-benzoesäure durch Einw. von 3 Mol Thionylchlorid (RAIFORD, LANKELMA, *Am. Soc.* 47, 1122 Anm.), durch Kochen mit PCl_5 in Benzol (CHARDONNENS, *Helv.* 12, 654) oder durch Kochen des Natriumsalzes mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 606). Beim Kochen von [3.5-Dinitro-benzoesäure]-anhydrid mit 1,5—2,5 Mol Oxalylchlorid (A., U.). — Prüfung auf Reinheit: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 158. Über Anwendung zum Nachweis von Alkoholen und Phenolen vgl. z. B. REICHSTEIN, *Helv.* 9, 799; MALONE, REID, *Am. Soc.* 51, 3426; BROWN, KREMERS, *C.* 1923 III, 1358.

3.5-Dinitro-benzoylbromid $C_7H_3O_5N_2Br = (O_2N)_2C_6H_3\cdot COBr$. *B.* Durch Kochen von Natrium-3.5-dinitro-benzoat mit Phosphorpentabromid oder mit Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 609, 610). — Gelbe Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 59—60°.

3.5-Dinitro-benzoesäure-isobutylamid $C_{11}H_{13}O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Gelbliche Krystalle (aus Benzin). F: 162° (REICHSTEIN, *Helv.* 9, 803).

2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure $C_7H_3O_6N_2Cl$, Formel I (H 415). Liefert beim Erhitzen mit Piperidin und Natriumacetat in Wasser bei Gegenwart von Kupferpulver das Kupfersalz der 3.5-Dinitro-salicylsäure (TUTTLE, *Am. Soc.* 45, 1914). Gibt mit N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin in wäßr. Natriumacetat-Lösung 4.6-Dinitro-4′-dimethylamino-diphenylamin-carbonsäure-(2); reagiert analog mit N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin und mit N.N-Diäthyl-m- und p-phenylendiamin (T., *Am. Soc.* 45, 1911).

2-Chlor-3.5-dinitro-benzoylchlorid $C_7H_2O_5N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot COCl$. Vgl. darüber BARNETT, *B.* 58, 1610.

2-Chlor-3.5-dinitro-benzamid $C_7H_4O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 180° (BARNETT, *B.* 58, 1611).

4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure $C_7H_3O_6N_2Cl$, Formel II (H 416). Kp_{12}: 240° (LINDEMANN, WESSEL, *B.* 58, 1223). — Die Säure und ihre Salze zersetzen sich beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd oder Bariumhydroxyd explosionsartig unter Feuererscheinung (L., W.). 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure liefert bei aufeinanderfolgendem Erhitzen mit wäßr. Ammoniak und Schwefelammonium 5-Nitro-3.4-diamino-benzoesäure (L., KRAUSE, *J. pr.* [2] 115, 259).

Äthylester $C_9H_7O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 416). F: 85° (LINDEMANN, WESSEL, *B.* 58, 1224). — Gibt mit Hydrazinhydrat in kaltem Alkohol 3.5-Dinitro-4-hydrazino-benzoesäure-äthylester.

4-Chlor-3.5-dinitro-benzoylchlorid $C_7H_2O_5N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot COCl$. *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und PCl_5 in siedendem Benzol (LINDEMANN, WESSEL, *B.* 58, 1224). — Nadeln (aus Benzin). F: 58°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwerer in Benzin. — Liefert mit konz. Ammoniak in der Kälte 4-Chlor-3.5-dinitro-benzamid, in der Wärme 3.5-Dinitro-4-amino-benzamid.

I. CO_2H; Cl; O_2N; NO_2
II. CO_2H; O_2N; NO_2; Cl
III. CO_2H; Cl; O_2N; NO_2; Cl
IV. CO_2H; O_2N; NO_2; Cl; Cl; Cl
V. CO_2H; Br; O_2N; NO_2
VI. CO_2H; O_2N; NO_2; Br; Br; Br

4-Chlor-3.5-dinitro-benzamid $C_7H_4O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoylchlorid und kaltem konzentriertem Ammoniak (LINDEMANN, WESSEL, *B.* 58, 1224). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in Nitrobenzol, löslich in Alkohol.

4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure-azid $C_7H_2O_5N_5Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoylchlorid und 1,2 Mol Natriumazid in Eisessig (LINDEMANN, WESSEL, *B.* 58, 1221, 1225). — Nadeln (aus Benzin). F: 86°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, Benzol oder Nitrobenzol. — Wird durch konz. Schwefelsäure explosionsartig zersetzt. Liefert beim Erwärmen mit Eisessig, Nitrobenzol oder Toluol N.N′-Bis-[4-chlor-3.5-dinitro-phenyl]-harnstoff, beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure 4-Chlor-3.5-dinitro-anilin; beim Kochen mit Wasser oder verd. Essigsäure entstehen beide Produkte nebeneinander. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure bildet sich 4-Chlor-3.5-dinitro-acetanilid.

2.4-Dichlor-3.5-dinitro-benzoesäure $C_7H_2O_6N_2Cl_2$, Formel III (E I 167). *B.* Aus 2.4-Dichlor-3.5-dinitro-toluol bei 120-stdg. Kochen mit Salpetersäure (D: 1,42) in Gegenwart von Quecksilber(II)-nitrat (SILBERRAD, *Soc.* 127, 2681).

3.4.5-Trichlor-2.6-dinitro-benzoesäure $C_7HO_6N_2Cl_3$, Formel IV. *B.* Aus 3.4.5-Trichlor-2-nitro-benzoesäure oder 3.4.5-Trichlor-2-nitro-benzaldehyd durch Einw. von heißer Salpeterschwefelsäure (VAN DE BUNT, *R.* 48, 133, 134). — F: 219—221,5°. — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol in 4.5.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol und Kohlendioxyd.

2-Brom-3.5-dinitro-benzoesäure $C_7H_3O_6N_2Br$, Formel V. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brombenzoesäure mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure auf 130—140° (MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* 446, 213). — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 213°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin.

3.4.5-Tribrom-2.6-dinitro-benzoesäure $C_7HO_6N_2Br_3$, Formel VI. *B.* Durch Behandeln von 3.4.5-Tribrom-benzaldehyd mit absol. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure bei ca. 100° (VAN DE BUNT, *R.* 48, 127). Beim Kochen von 3.4.5-Tribrom-2-nitro-benzoesäure mit absol. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (VAN DE B.). — F: 245—248° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther und Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol in 4.5.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol und Kohlendioxyd.

2.3.5-Trinitro-benzoesäure $C_7H_3O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$ (E I 168).

E I 168, Z. 14—15 v. o. statt „Methanol" lies „Alkohol (CONTARDI, *Priv.-Mitt.)"; statt „3.5-Dinitro-2-methoxy-benzoesäure" lies „Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure".*

2.4.6-Trinitro-benzoesäure $C_7H_3O_8N_3$, s. nebenstehende Formel (H 417; E I 168). Zur Darstellung durch Oxydation von 2.4.6-Trinitro-toluol mit Kaliumchlorat und Salpetersäure (LÜTTGEN, D.R.P. 226225; *Frdl.* **10**, 167; E I 168) vgl. noch KRAUZ, TUREK, *Chim. et Ind.* **1926**, Sonder-Nr., S. 527; *C.* **1926** II, 2970. — F: 228,5—229° (Zers.) (DESVERGNES, *Monit. scient.* [5] **16**, 201; *C.* **1926** II, 3043). Löslichkeit in Wasser bei 23,5° und 50°, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, 96%igem und absolutem Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol bei 25°: D. Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 625. Wird der Lösung in Aceton durch Schütteln mit Glycerin nicht entzogen (SM., *J. phys. Chem.* **25**, 729). — Gibt beim Verdampfen der Pyridin-Lösung im Vakuum 1.3.5-Trinitro-benzol (D.). Greift in wäßr. Lösung bei Gegenwart oder Abwesenheit von Luft Metalle wie Kupfer, Blei oder Eisen ziemlich leicht an unter Bildung von explosiven Salzen (KRAUZ, TUREK, *Chim. et Ind.* **1926**, Sonder-Nr., S. 532; *C.* **1926** II, 2970). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumpersulfat in wäßr. Lösung in der Hauptsache Salpetersäure, wenig Blausäure und sehr wenig Ammoniak (RICCA, *G.* **57**, 272). — Sprengtechnische Untersuchungen an 2.4.6-Trinitro-benzoesäure: ANONYMUS, *Jber. chem.-techn. Reichsanst.* 8 [1929], 101. Erhöhung der Sensibilität von 2.4.6-Trinitro-toluol durch 2.4.6-Trinitro-benzoesäure: KRAUZ, TUREK, *Z. Schieß-Sprengstoffw.* **20** [1925], 56. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, KRISTEN, *B.* **56**, 1946.

CO_2H / $O_2N \cdot$ ⬡ $\cdot NO_2$ / NO_2

Salze der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure. Die Angaben über Darstellung, Eigenschaften und Analyse der meisten Salze stammen von KRAUZ, TUREK (*Z. Schieß-Sprengstoffw.* **20**, 53—54; *Chim. et Ind.* **1926**, Sonder-Nr., S. 527—532; *C.* **1925** II, 376; **1926** II, 2970). Sprengtechnische Untersuchungen an Salzen der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure und Erhöhung der Sensibilität des 2.4.6-Trinitro-toluols durch die Salze: KR., T., *Z. Schieß-Sprengstoffw.* **20**, 56; *Chim. et Ind.* **1926**, Sonder-Nr., S. 533.

$NH_4C_7H_2O_8N_3$. Hellgraue Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (KRAUZ, TUREK). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $NaC_7H_2O_8N_3 + 3H_2O$. Schuppen (KR., T.). Sehr zersetzlich. — $KC_7H_2O_8N_3$. Prismen (KR., T.). Zerfällt schon bei 60° unter Bildung von 1.3.5-Trinitro-benzol und ist auch in wäßr. Lösung sehr unbeständig. — $Cu(C_7H_2O_8N_3)_2$. Weißes krystallines Pulver (KR., T.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Nimmt an der Luft $2H_2O$ auf. — $Cu(C_7H_2O_8N_3)_2 + 2H_2O$ (E I 168). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (KR., T.). — $AgC_7H_2O_8N_3$ (H 417). Platten. Sehr schwer löslich in Alkohol (KR., T.).

$Mg(C_7H_2O_8N_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle (KRAUZ, TUREK). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — $Ca(C_7H_2O_8N_3)_2$. Prismen (KR., T.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — $Sr(C_7H_2O_8N_3)_2 + 2H_2O$. Prismen (KR., T.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba(C_7H_2O_8N_3)_2$. Rosa Prismen (KR., T.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Zn(C_7H_2O_8N_3)_2$. Krystallpulver (KR., T.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Cd(C_7H_2O_8N_3)_2 + 4H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol) (KR., T.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $HgC_7H_2O_8N_3$. Blättchen. F: 223° (KR., T.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Nicht explosiv. — $Hg(C_7H_2O_8N_3)_2$. Blättchen. F: 209° (KR., T.); spaltet bei 210° Kohlendioxyd ab unter Bildung von Dipikrylquecksilber (KHARASCH, *Am. Soc.* **43**, 2242). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (KR., T.). Gibt mit Natronlauge dieselben Farbreaktionen wie die Säure (vgl. H 417) (KH.). Nicht explosiv (KR., T.).

Über ein basisches Aluminiumsalz und ein basisches Zinnsalz vgl. KRAUZ, TUREK.

$Pb(C_7H_2O_8N_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (KRAUZ, TUREK). Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $Pb(C_7H_2O_8N_3)_2 + 4PbO$. *B.* Aus dem neutralen Bleisalz und 4 Mol Bleioxyd in heißer wäßriger Lösung (A.-G. Lignose, D.R.P. 407416; *C.* **1925** I, 2484; *Frdl.* **14**, 390). Rotes Pulver. Verpufft bei Berührung mit einem glühenden Draht, explodiert bei Schlag und Stoß. Unlöslich in heißem Wasser. — Über Wismutsalze vgl. KR., T.

$Mn(C_7H_2O_8N_3)_2$. Orangefarbene Krystalle (KRAUZ, TUREK). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Fe(OH)(C_7H_2O_8N_3)_2$. Braungelbes Krystallpulver (KR., T.). Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Co(C_7H_2O_8N_3)_2$. Rosa (KR., T.). — $Co(C_7H_2O_8N_3)_2 + 6H_2O$. Rosa Blättchen (KR., T.). — $Ni(C_7H_2O_8N_3)_2$. Farbloses Krystallpulver (KR., T.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Schwach explosiv. — $Ni(C_7H_2O_8N_3)_2 + 2H_2O$. Grün (KR., T.).

Methylquecksilber-[2.4.6-trinitro-benzoat] $C_7H_2O_8N_3 \cdot Hg \cdot CH_3$. *B.* Aus Silber-[2.4.6-trinitro-benzoat] und Methylquecksilberchlorid in Benzol (KHARASCH, GRAFFLIN, *Am. Soc.* **47**, 1951). Flaumartig. Ist stark elektrisch. Zersetzt sich bei 165°. Löslich in heißem Benzol, sehr leicht löslich in Aceton mit gelber Farbe, schwer in kaltem Toluol, Alkohol und Äther. Schmeckt bitter. Zerfällt beim Erhitzen auf 160—162° im Vakuum unter Bildung von Dipikrylquecksilber und Quecksilberdimethyl (?).

Äthylquecksilber-[2.4.6-trinitro-benzoat] $C_7H_2O_8N_3 \cdot Hg \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzoesäure und Äthylquecksilberchlorid in alkoh. Natronlauge (KOTEN, ADAMS, *Am. Soc.* 46, 2768). Plättchen (aus Alkohol). F: 164°. Geht beim Erhitzen auf 165° in Äthyl-pikrylquecksilber über.

Oxalsäure-bis-[2.4.6-trinitro-benzoesäure-anhydrid] $C_{16}H_4O_{18}N_6 = [(O_2N)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO—]_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Trinitro-benzoesäure mit überschüssigem Oxalylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 605). — Gelbliche Krystalle. F: 228—230° (Zers.). — Beim Schmelzen entsteht 1.3.5-Trinitro-benzol. Zersetzt sich bei der Behandlung mit Sodalösung oder Pyridin.

g) Azido-Derivate.

2-Azido-benzoesäure $C_7H_5O_2N_3 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 418; E I 168). *B.* Aus 3-Amino-4-oxo-3.4-dihydro-[benzo-1.2.3-triazin] oder dessen Acetylderivat beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (HELLER, *J. pr.* [2] 111, 42, 53).

Schwefel- und Selen-Analoga der Benzoesäure.

Monothiobenzoesäure, Thiobenzoesäure $C_7H_6OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot SH$ bzw. $C_6H_5 \cdot CS \cdot OH$, **Thiolbenzoesäure** bzw. **Thionbenzoesäure** (H 419; E I 169). *B.* Durch Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge auf den Äthylester (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 9, 238; *C.* 1926 II, 1273). Neben Dibenzoyldisulfid beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Magnesiumbromid-hydrosulfid MgBr·SH in wasserfreiem Äther (MINGOIA, *G.* 55, 717). — Löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelblichgrüner Farbe (S.). — Zersetzt sich sehr leicht unter Bildung von Benzoesäure und Schwefelwasserstoff (S.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Thiobenzoesäure und $^1/_3$ Mol Benzaldehyd bei 50° bildet sich Benzyliden-bis-thiobenzoat (S. 289), das auch aus Kaliumthiobenzoat und $^1/_2$ Mol Benzalchlorid in Alkohol erhalten wird (BERGMANN, *B.* 53, 982). Beim Sättigen einer äther. Lösung von je 1 Mol Thiobenzoesäure und Benzonitril mit Chlorwasserstoff erhält man Thiobenzamid, geringere Mengen Dibenzoyldisulfid und Benzoylchlorid sowie Spuren von Benziminoisothiobenzamid (S. 291) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 296; *C.* 1928 I, 1765). Das Kaliumsalz gibt mit Dischwefeldichlorid in Alkohol + Petroläther Dibenzoyldisulfid (CHAKRAVARTI, *Soc.* 123, 968). — AgC_7H_5OS. Weißer Niederschlag (SAKURADA).

Thiobenzoesäure-O-methylester, Thionbenzoesäure-methylester $C_8H_8OS = C_6H_5 \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$ (E I 169). *B.* Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf Benziminomethyläther in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 70; *C.* 1927 I, 1300). Beim Behandeln von Thiobenzoylchlorid mit Methanol (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* 3, 832). — Citronengelbes Öl (ST., SI.). Riecht unangenehm (SA.). Kp_{13}: 114—114,5° (ST., SI.); Kp_{26}: 112—115° (SA.). D_4^{28}: 1,0710; Viscosität bei 28°: 1,6866 g/cm sec; n_D^{28}: 1,5606 (SA.). — Die Oxydation und Rauchentwicklung an der Luft wird durch Spuren Essigsäure begünstigt (DELÉPINE, *Bl.* [4] 31, 766).

Thiobenzoesäure-S-methylester, Thiolbenzoesäure-methylester $C_8H_8OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$ (H 420; E I 169). *B.* Aus Benzoylchlorid und Methylmercaptan in verd. Natronlauge unter Eiskühlung (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* 3, 832 Anm. 2). — Öl von unangenehmem Geruch. Kp: 210—212°.

Thiobenzoesäure-O-äthylester, Thionbenzoesäure-äthylester $C_9H_{10}OS = C_6H_5 \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 420). Gelbliche Flüssigkeit (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 9, 237; *C.* 1926 II, 1273); tiefgelb (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* 3, 826). Kp: ca. 240° (unter teilweiser Zersetzung); Kp_{3-5}: 124—127° (SA.); Kp_{11}: 112—120° (unkorr.) (GILMAN, ROBINSON, BEABER, *Am. Soc.* 48, 2717). D_4^{27}: 1,0452; Viscosität bei 27°: 1,8169 g/cm sec (SA.). — Liefert mit Ammoniak in Alkohol hauptsächlich Benziminoäthyläther, in Äther Thiobenzamid; reagiert analog mit Anilin in Alkohol und Äther (SA., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 9, 237; 10, 75; *C.* 1926 II, 1273; 1927 I, 1301). Gibt mit Phenylhydrazin in Äther Thiobenzoesäure-phenylhydrazid, in Alkohol nicht näher beschriebenes [α-Äthoxy-benzyliden]-phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$ (SA., *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 75). Bei der Einw. auf Phenylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Säure erhält man schwefelhaltige Produkte und einen Niederschlag, der bei mehrtägiger Einw. von kalter verdünnter Salzsäure in Benzophenon übergeht (G., R., B.).

Thiobenzoesäure-S-äthylester, Thiolbenzoesäure-äthylester $C_9H_{10}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ (H 420; E I 169). *B.* Durch Umsetzung von Äthylmercaptan mit Äthylmagnesiumbromid in eiskaltem Äther, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad und Zersetzen mit Eiswasser (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* 119, 1195). — Farblos (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* 3, 827 Anm. 1). Kp: 241—243° (korr.) (H., CL.). — Liefert beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid Äthylmercaptan und Diäthylphenylcarbinol (H., CL.). Beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid erhält man Triphenylcarbinol und Äthylmercaptan (H., CL.; GILMAN, ROBINSON, BEABER, *Am. Soc.* 48, 2717).

Thiobenzoesäure-O-propylester, Thionbenzoesäure-propylester $C_{10}H_{12}OS = C_6H_5\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf Benziminopropyläther in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 70; *C.* **1927** I, 1300). — Kp_{29}: 127—132°. D_4^{28}: 1,0133. Viscosität bei 28°: 2,4550 g/cm sec. n_D^{28}: 1,5289.

Thiobenzoesäure-O-isopropylester, Thionbenzoesäure-isopropylester $C_{10}H_{12}OS = C_6H_5\cdot CS\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem O-Propylester (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 70; *C.* **1927** I, 1301). — Kp_{27}: 117—122°. D_4^{27}: 1,0060. Viscosität bei 27°: 2,1376 g/cm sec. n_D^{27}: 1,5241.

Thiobenzoesäure-O-butylester, Thionbenzoesäure-butylester $C_{11}H_{14}OS = C_6H_5\cdot CS\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog dem O-Propylester (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 71; *C.* **1927** I, 1301). — Kp_{23}: 137—142°. D_4^{28}: 0,9732. Viscosität bei 28°: 2,6357 g/cm sec. n_D^{28}: 1,5293.

Thiobenzoesäure-O-isobutylester, Thionbenzoesäure-isobutylester $C_{11}H_{14}OS = C_6H_5\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem O-Propylester (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 71; *C.* **1927** I, 1301). — Kp_{27}: 133—137°. D_4^{28}: 0,9694. Viscosität bei 28°: 2,5415 g/cm sec. n_D^{27}: 1,5049.

Thiobenzoesäure-O-isoamylester, Thionbenzoesäure-isoamylester $C_{12}H_{16}OS = C_6H_5\cdot CS\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem O-Propylester (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 71; *C.* **1927** I, 1301). — Kp_{54}: 170—175°. D_4^{23}: 0,9748. Viscosität bei 23°: 3,1700 g/cm sec. n_D^{25}: 1,4974.

Thiobenzoesäure-O-phenylester, Thionbenzoesäure-phenylester $C_{13}H_{10}OS = C_6H_5\cdot CS\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem O-Propylester (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 71; *C.* **1927** I, 1301). — Kp_{40}: 155—160°.

Thiobenzoesäure-S-phenylester, Thiolbenzoesäure-phenylester $C_{13}H_{10}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_5$ (H 421). *B.* Durch Behandlung von Isothiobenzanilid-S-phenyläther $C_6H_5\cdot C(S\cdot C_6H_5):N\cdot C_6H_5$ mit 50%iger Schwefelsäure (CHAPMAN, *Soc.* **1926**, 2298). — F: 56—57°.

Thiobenzoesäure-S-[4-nitro-phenylester], Thiolbenzeosäure-[4-nitro-phenylester] $C_{13}H_9O_3NS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Natrium-4-nitro-thiophenolat mit Benzoylchlorid (WALDRON, REID, *Am. Soc.* **45**, 2403). — Gelbe Plättchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 123,7°. Leicht löslich in Eisessig.

Thiobenzoesäure-S-[2.4-dinitro-phenylester], Thiolbenzoesäure-[2.4-dinitro-phenylester] $C_{13}H_8O_5N_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (H 421). Beim Behandeln mit Chlor in warmem Tetrachlorkohlenstoff entstehen 2.4-Dinitro-phenylschwefelchlorid und Benzoylchlorid (FRIES, *A.* **454**, 258).

Thiobenzoesäure-S-p-tolylester, Thiolbenzoesäure-p-tolylester $C_{14}H_{12}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 421). *B.* Bei der Umsetzung von Benzoesäure-äthylester oder -phenylester mit p-Tolylmercaptomagnesiumjodid in Äther (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* **47**, 859). Durch Behandlung von Isothiobenz-p-toluidid-S-p-tolyläther $C_6H_5\cdot C(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ mit 50%iger Schwefelsäure (CHAPMAN, *Soc.* **1926**, 2298). — F: 76° (CH.).

Thiobenzoesäure-O-benzylester, Thionbenzoesäure-benzylester $C_{14}H_{12}OS = C_6H_5\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem O-Propylester (s. o.) (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 71; *C.* **1927** I, 1301). — Viscose gelbe Flüssigkeit. Kp_{38-40}: 165—170°.

6-Benzoylmercapto-tetralin, Thiobenzoesäure-S-tetralyl-(6)-ester, Thiolbenzoesäure-tetralyl-(6)-ester $C_{17}H_{16}OS$, s. nebenstehende Formel. Krystalle (aus Alkohol). F: 98° (v. BRAUN, *B.* **56**, 2341).

$C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot$ [Tetralinring mit CH_2, CH_2, CH_2, CH_2]

Thiobenzoesäure-O-β-naphthylester, Thionbenzoesäure-β-naphthylester $C_{17}H_{12}OS = C_6H_5\cdot CS\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog dem O-Propylester (s. o.) (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 71; *C.* **1927** I, 1301). — Tiefgelbe feste Masse.

Thiobenzoesäure-S-triphenylmethylester, Thiolbenzoesäure-tritylester $C_{26}H_{20}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C(C_6H_5)_3$ (H 422; E I 170). *B.* Aus Thiobenzoesäure und Triphenylchlormethan in Toluol (BILLMANN, DUE, *Bl.* [4] **35**, 389). Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Dithiobenzoesäure-äthylester und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid (GILMAN, ROBINSON, BEABER, *Am. Soc.* **48**, 2718). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 187,5—188° (BI., D.).

1-Benzoyloxy-2-benzoylmercapto-äthan, Monothioäthylenglykol-dibenzoat $C_{16}H_{14}O_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Monothioäthylenglykol und Benzoylchlorid in Natronlauge (FROMM, JÖRG, *B.* **58**, 306). — Nadeln (aus Alkohol). F: 39°.

1-Benzoyloxy-3-benzoylmercapto-propan, Monothiotrimethylenglykol-dibenzoat $C_{17}H_{16}O_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ROJAHN, LEMME, *Ar.* **1925**, 519). — Fast farbloses Öl.

α'-Chlor-α-benzoylmercapto-dipropylsulfid $C_{13}H_{17}OClS_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot [CH_2]_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus α'-Chlor-α-mercapto-dipropylsulfid nach SCHOTTEN-BAUMANN (ROJAHN, LEMME, *Ar.* **1925**, 620). — Fast farbloses Öl. Unlöslich in Wasser und verd. Natronlauge.

Dithiobrenzcatechin-dibenzoat $C_{20}H_{14}O_2S_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot S)_2C_6H_4$. Blättchen (aus Benzol + Ligroin), F: 94—95° (HURTLEY, SMILES, *Soc.* **1926**, 1826); Krystalle (aus Aceton), F: 77° (GUHA, CHAKLADAR, *J. indian chem. Soc.* **2**, 330; *C.* **1926** I, 2700).

4-Brom-dithiobrenzcatechin-dibenzoat $C_{20}H_{13}O_2BrS_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot S)_2C_6H_3Br$. F: 85° (GUHA, CHAKLADAR, *J. indian chem. Soc.* **2**, 331; *C.* **1926** I, 2700).

2-Benzoylmercapto-benzylalkohol $C_{14}H_{12}O_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 2-Mercapto-benzylalkohol und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (REISSERT, CRÄMER, *B.* **61**, 2562). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 125—126°. Unlöslich in Alkalien.

2-Oxy-1′-benzoylmercapto-[1.2′-dinaphthyläther], S-Monobenzoat des Iso-β-naphtholsulfids $C_{27}H_{18}O_3S$, Formel I (R = H). Zur Konstitution vgl. WARREN, SMILES, *Soc.* **1930**, 956. — *B.* Aus Iso-β-naphtholsulfid (E II **6**, 946) und der berechneten Menge Benzoylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung (LESSER, GAD, *B.* **56**, 970). — Gelbliche Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 181° (korr.) (L., G.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Löslich in wäßrig-alkoholischer Kalilauge; durch Mineralsäuren fällbar.

2-Benzoyloxy-1′-benzoylmercapto-[1.2′-dinaphthyläther], O.S-Dibenzoat des Iso-β-naphtholsulfids $C_{34}H_{22}O_4S$, Formel I ($R = CO\cdot C_6H_5$). Zur Konstitution vgl. WARREN, SMILES, *Soc.* **1930**, 956. — *B* Aus Iso-β-naphtholsulfid (E II **6**, 946) oder dessen O-Monobenzoat (S. 118) oder S-Monobenzoat (s. o.) und Benzoylchlorid in Äther + Natronlauge (LESSER, GAD, *B.* **56**, 970). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 179—180° (korr.) (L., G.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und heißem Eisessig. Unlöslich in wäßriger und alkoholischer Kalilauge.

I. $C_6H_5\cdot CO\cdot S$ … O … O·R II. $C_6H_5\cdot CO\cdot S$ … Br … O … $O\cdot CO\cdot C_6H_5$ … Br

6.6′-Dibrom-2-benzoyloxy-1′-benzoylmercapto-[1.2′-dinaphthyläther] $C_{34}H_{20}O_4Br_2S$, Formel II. Zur Konstitution vgl. WARREN, SMILES, *Soc.* **1930**, 956. — *B.* Aus 6.6′-Dibrom-2-oxy-1′-mercapto-[1.2′-dinaphthyläther] (E II **6**, 947) und Benzoylchlorid in Äther + Natronlauge (LESSER, GAD, *B.* **56**, 972). — Nadeln (aus Eisessig). F: 184—185° (L., G.).

1.5-Bis-benzoylmercapto-naphthalin $C_{24}H_{16}O_2S_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1.5-Dimercapto-naphthalin mit Benzoylchlorid auf 150—160° (POLLAK, GEBAUER-FÜLNEGG, *M.* **50**, 322). — Blättchen (aus Chloroform). F: 232°. Leicht löslich in heißem Chloroform, schwer in heißem Alkohol.

1-Benzoyloxy-2.4-bis-benzoylmercapto-benzol, Tribenzoat des 2.4-Dimercapto-phenols $C_{27}H_{18}O_4S_2$, Formel III. *B.* Aus 2.4-Dimercapto-phenol und Benzoylchlorid in Kalilauge (POLLAK, RIESS, *M.* **53/54**, 94). — Krystalle (aus Benzin). F: 96°.

2-Benzoyloxy-3.5-bis-benzoylmercapto-toluol, Tribenzoat des 4.6-Dimercapto-o-kresols $C_{28}H_{20}O_4S_2$, Formel IV. *B.* Aus 4.6-Dimercapto-o-kresol und Benzoylchlorid in Kalilauge (POLLAK, RIESS, *M.* **50**, 253). — Krystalle (aus Benzin). F: 96°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

III. $O\cdot CO\cdot C_6H_5$; $S\cdot CO\cdot C_6H_5$; $S\cdot CO\cdot C_6H_5$ IV. CH_3; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$; $C_6H_5\cdot CO\cdot S$; $S\cdot CO\cdot C_6H_5$ V. CH_3; $S\cdot CO\cdot C_6H_5$; $C_6H_5\cdot CO\cdot O$; $S\cdot CO\cdot C_6H_5$

5-Benzoyloxy-2.4-bis-benzoylmercapto-toluol, Tribenzoat des 4.6-Dimercapto-m-kresols $C_{28}H_{20}O_4S_2$, Formel V. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (POLLAK, RIESS, *M.* **50**, 255). — Stäbchen (aus Benzin). F: 120°.

4-Benzoyloxy-3.5-bis-benzoylmercapto-toluol, Tribenzoat des 2.6-Dimercapto-p-kresols $C_{28}H_{20}O_4S_2$, Formel VI. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (POLLAK, RIESS, *M.* **50**, 258). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138°.

VI. CH_3; $C_6H_5\cdot CO\cdot S$; $S\cdot CO\cdot C_6H_5$; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$ VII. $S\cdot CO\cdot C_6H_5$; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$; $C_6H_5\cdot CO\cdot S$; $S\cdot CO\cdot C_6H_5$

2-Benzoyloxy-1.3.5-tris-benzoylmercapto-benzol, Tetrabenzoat des 2.4.6-Trimercapto-phenols $C_{34}H_{22}O_5S_3$, Formel VII. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (POLLAK, RIESS, *M.* **53/54**, 97). — Krystalle (aus Ligroin). F: 132°.

Benzaldehyd-dibenzoylmercaptal, Benzyliden-bis-thiobenzoat $C_{21}H_{16}O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot S)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung von Benzaldehyd und 3 Mol Thiobenzoesäure bei 50° (BERGMANN, *B.* **53**, 982). In mäßiger Ausbeute aus Benzalchlorid und 2 Mol Kaliumthiobenzoat in Alkohol (B., *B.* **53**, 983). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Kaliumsulfid in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur (B., *B.* **53**, 981). — Nadeln und Prismen (aus Eisessig). F: 141° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Eisessig, schwerer in Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Wasser und Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure Benzaldehyd. Wird durch alkoh. Kalilauge rasch, durch Ammoniak nur langsam zersetzt. Bleibt beim Kochen mit 1%iger alkoholischer Salzsäure unverändert. Beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol entsteht Benzaldehyd-benzoylhydrazon. Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig Benzaldehyd-phenylhydrazon und β-Benzoyl-phenylhydrazin. Liefert beim Kochen mit Piperidin und Alkohol Thiobenzoesäure-piperidid und viel Thiobenzoesäure.

Anisaldehyd-dibenzoylmercaptal, Anisyliden-bis-thiobenzoat $C_{22}H_{18}O_3S_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot S)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung von Anisaldehyd und 2,5 Mol Thiobenzoesäure bei 70° (BERGMANN, *B.* **53**, 984). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 79—81°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester und in warmem Eisessig, Alkohol und Äther, fast unlöslich in siedendem Wasser.

ω-Benzoylmercapto-acetophenon, Thiobenzoesäure-S-phenacylester, Phenacylthiobenzoat $C_{15}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Kaliumthiobenzoat und Phenacylbromid in wäßr. Alkohol (GROTH, *Ark. Kemi* **9**, 50; *C.* **1924** I, 1036). Aus Phenacylmercaptan und Benzoylchlorid in alkal. Lösung unter verschiedenen Bedingungen (G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84° bis 85°. Leicht löslich in Aceton und Benzol und in warmem Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Äther. — Phenylhydrazon $C_{21}H_{18}ON_2S$. F: 108°.

Benzoesäure-thiobenzoesäure-anhydrid, Dibenzoylsulfid $C_{14}H_{10}O_2S = (C_6H_5 \cdot CO)_2S$ (H 423). *B.* Neben anderen Produkten aus Benzoylchlorid und Kaliumsulfid in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur (BERGMANN, *B.* **53**, 981).

β-Benzoylmercapto-crotonsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des β-Mercapto-crotonsäure-äthylesters (E II 3, 427) und Benzoylchlorid in Äther (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] **124**, 13). — Gelbliches Öl. Kp_{12}: 195—198°. Löslich in Benzol, Äther, Toluol, Chloroform, Methanol und Alkohol. — Reagiert mit Phenylhydrazin unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Bildung von β-Benzoyl-phenylhydrazin.

Dibenzoyldisulfid $C_{14}H_{10}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$ (H 424). *B.* Aus Benzoylchlorid beim Erwärmen mit Magnesiumbromid-hydrosulfid MgBr·SH in Äther, neben Thiobenzoesäure (MINGOIA, *G.* **55**, 717), bei der Umsetzung mit Kaliumsulfid in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur, neben anderen Produkten (BERGMANN, *B.* **53**, 981) und bei der Einw. von Hydrodisulfid oder Hydrotrisulfid in Gegenwart von Zinkchlorid in Schwefelkohlenstoff (BLOCH, BE., *B.* **53**, 970). Bei der Einw. von Dischwefeldichlorid auf Kaliumthiobenzoat in Alkohol + Petroläther (CHAKRAVARTI, *Soc.* **123**, 968). Aus Dibenzoyltetrasulfid (s. u.) beim Erhitzen mit Alkohol oder beim Kochen mit wenig Kaliumthiobenzoat in feuchtem Chloroform (BL., BE., *B.* **53**, 973). — Tafeln (aus Chloroform + Petroläther). F: ca. 136°; schmilzt nach Umkrystallisieren unter Zusatz von etwas Alkohol bei 130—131° (BL., BE.). — Gibt mit Hydroxylamin in siedendem Methanol Dibenzhydroxamsäure und geringere Mengen Benzhydroxamsäure (FROMM, *A.* **447**, 291).

Dibenzoyltrisulfid $C_{14}H_{10}O_2S_3 = (C_6H_5 \cdot CO)_2S_3$. *B.* Aus Kaliumthiobenzoat und Schwefeldichlorid in Chloroform unter Eiskühlung (BLOCH, BERGMANN, *B.* **53**, 971, 978). Aus Dibenzoyltetrasulfid beim Aufbewahren mit Dimethylanilin oder mit wenig Kaliumthiobenzoat in trockenem Chloroform (BL., BE., *B.* **53**, 973). — Existiert in zwei Modifikationen, die sich durch Umkrystallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln ineinander überführen lassen. Höherschmelzende Form. Prismen (aus Chloroform + Benzin unter Zusatz von etwas Schwefeldichlorid). F: 167° bis 168° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester, schwerer in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther. — Niedrigerschmelzende Form. Platten (aus Chloroform + Petroläther). Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 110° erhitztes Bad; sintert bei langsamem Erhitzen bei ca. 90° und schmilzt bei 122—123° (korr.); die Schmelze färbt sich bald rot.

Dibenzoyltetrasulfid $C_{14}H_{10}O_2S_4 = (C_6H_5 \cdot CO)_2S_4$. *B.* Aus Kaliumthiobenzoat und Dischwefeldichlorid in trockenem Chloroform (BLOCH, BERGMANN, *B.* **53**, 972). — Prismen oder Blätter (aus Chloroform + Petroläther). F: 83—84°; in Gegenwart von wenig Dischwefeldichlorid umkrystallisierte Präparate schmelzen 2—3° höher. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol und Aceton, schwer in Essigester, warmem Äther und Ligroin. — Geht bei

schwach alkalischer Reaktion, z. B. in Gegenwart von Dimethylanilin oder wenig Kaliumthiobenzoat in Chloroform, erst in Dibenzoyltrisulfid, dann in Dibenzoyldisulfid über; Dibenzoyldisulfid bildet sich besonders rasch beim Kochen mit Kaliumthiobenzoat in feuchtem Chloroform und wird auch beim Erhitzen von Dibenzoyltetrasulfid mit Alkohol erhalten. Liefert mit Anilin Benzanilid, mit Phenylhydrazin Benzoesäure-phenylhydrazid.

Thiobenzoylchlorid $C_7H_5ClS = C_6H_5\cdot CSCl$. *B.* Durch Umsetzung von Dithiobenzoesäure mit überschüssigem Thionylchlorid in Äther in Kohlendioxyd-Atmosphäre, zuletzt auf dem Wasserbad, und Destillation des Reaktionsprodukts im Hochvakuum (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* **3**, 829). Beim Erhitzen von Bis-thiobenzoyl-trisulfid (S. 293) mit Thionylchlorid (ST., S., *Helv.* **3**, 830). — Tief rotviolette, unangenehm riechende Flüssigkeit. $Kp_{0,2}$: 60—65° (ST., S.). — Ist in zugeschmolzenen, mit Kohlendioxyd gefüllten Gefäßen einige Monate haltbar; wird bei jahrelangem Aufbewahren rotbraun und dickflüssig (ST., S., *Helv.* **3**, 830). Liefert beim Durchleiten von Sauerstoff bei 100—120° Benzoylchlorid, Schwefel und Schwefeldioxyd (ST., S., *Helv.* **3**, 832). Reagiert mit Chlor und Brom rasch unter Entfärbung (ST., S., *Helv.* **3**, 833). Gibt mit Methanol Thiobenzoesäure-O-methylester (ST., S., *Helv.* **3**, 832). Liefert mit Diphenyldiazomethan in Petroläther unter Eiskühlung Chlor-triphenyl-äthylensulfid $(C_6H_5)_2C\underset{S}{\diagdown\!\diagup}CCl\cdot C_6H_5$; reagiert analog mit Diphenylendiazomethan (ST., S., *Helv.* **3**, 850). Gibt mit Diazoessigsäuremethylester in Petroläther unter Kühlung 5-Phenyl-thiodiazol-(1.3.4)-carbonsäure-(2)-methylester (ST., S., *Helv.* **3**, 852). Bei der Einw. von Anilin erhält man Thiobenzanilid (ST., S., *Helv.* **3**, 832). Bei der Umsetzung mit N.N′-Diphenyl-benzamidin in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff entsteht α.α′-Bis-phenylimino-dibenzylsulfid (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**, 132).

Verbindung mit Dischwefeldichlorid $C_{14}H_{10}Cl_4S_4 = 2C_7H_5ClS + S_2Cl_2$, vielleicht $[C_6H_5\cdot CCl(SCl)\cdot S—]_2$. *B.* Aus Thiobenzoylchlorid und Dischwefeldichlorid bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* **3**, 826, 831). Durch Umsetzung von Dithiobenzoesäure mit überschüssigem Thionylchlorid in Äther in Kohlendioxyd-Atmosphäre, zuletzt auf dem Wasserbad, und Destillieren des Reaktionsprodukts unter 15—20 mm Druck (ST., S.). — Krystalle (aus Äther). F: 101—102°. — Zerfällt bei der Destillation im Hochvakuum in Thiobenzoylchlorid und Dischwefeldichlorid.

Thiobenzamid $C_7H_7NS = C_6H_5\cdot CS\cdot NH_2$ (H 424; E I 171). *B.* Entsteht aus Thiobenzoesäure-O-äthylester und Ammoniak in alkoh. Lösung (H 424) nur in geringer Menge, in äther. Lösung in guter Ausbeute (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 238; *C.* **1926** II, 1273). Beim Erhitzen von mit Ammoniak gesättigtem Benzaldehyd mit Schwefel im Rohr auf 170° bis 180° (KINDLER, *A.* **431**, 224; D.R.P. 405675; *C.* **1925** I, 1529; *Frdl.* **14**, 372). Beim Erhitzen von Ammoniumbenzoat mit Aluminiumsulfid auf 250° (K., D.R.P. 370973; *C.* **1923** IV, 538; *Frdl.* **14**, 370). Beim Erhitzen von Benzamid (KI., FINNDORF, *B.* **54**, 1079) oder Benzonitril (KI., D.R.P. 370973) mit Aluminiumsulfid auf 250° in Gegenwart von Natriumsulfat-hydrat unter Druck. Aus Benzonitril und Schwefelwasserstoff in alkoh. Dimethylamin-Lösung erst bei —10°, zuletzt bei 80—90° im Rohr (KI., *A.* **431**, 201). Beim Sättigen der äther. Lösungen von je 1 Mol Benzonitril und Thioessigsäure oder Thiobenzoesäure mit Chlorwasserstoff (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 296; *C.* **1928** I, 1765). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 116—117° (KI., D.R.P. 370973).

Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in wäßr. Alkohol bei 60° oder in feuchtem Äther Benzylamin (KINDLER, DEHN, *B.* **54**, 1081; K., *A.* **431**, 213; D.R.P. 360456; *C.* **1923** II, 403; *Frdl.* **14**, 344) und geringe Mengen Di- und Tribenzylamin (K., *A.* **431**, 213). Liefert beim Erwärmen mit Eisenpulver in 50%iger Essigsäure auf 50—60° Benzaldehyd (K., *A.* **431**, 215). Gibt mit Dischwefeldichlorid oder Sulfurylchlorid in kaltem Äther N-Thiobenzoyl-benzamidin (S. 291) und geringere Mengen 3.5-Diphenyl-1.2.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4496); bei Ausführung der Reaktion mit Dischwefeldichlorid in siedendem Benzol oder in alkoh. Kalilauge, bei der Einw. von Thionylchlorid in kaltem Äther und beim Behandeln mit Benzolsulfochlorid bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich 3.5-Diphenyl-1.2.4-thiodiazol als Hauptprodukt (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 150; **7**, 242, 246; *C.* **1925** II, 2206; **1928** I, 1763; vgl. CHAKRAVARTI, *Soc.* **123**, 968). Liefert mit Chlorpikrin in Alkohol eine Verbindung $C_{22}H_{20}N_4S_2$ (F: 88°) (RÂY, DAS, *Soc.* **121**, 328). Beim Erhitzen mit 4-Chloracetyl-brenzcatechin in Alkohol entsteht 2-Phenyl-4-[3.4-dioxy-phenyl]-thiazol (JOHNSON, GATEWOOD, *Am. Soc.* **51**, 1819). Beim Sättigen einer Lösung von je 1 Mol Thiobenzamid und p-Tolunitril in Äther mit Chlorwasserstoff erhält man Thio-p-toluylsäure-amid, geringere Mengen Benzonitril und wenig N-[Thio-p-toluyl]-benzamidin (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 287; *C.* **1928** I, 1764). Mit m-Tolunitril entstehen unter denselben Bedingungen geringe Mengen N-Thiobenzoyl-m-tolamidin oder N-[Thio-m-toluyl]-benzamidin (S. 327) neben Spuren Thio-m-toluylsäureamid (I.). Einw. von Benzolsulfochlorid s. oben. Thiobenzamid liefert mit N-Phenyl-acetimidchlorid in Äther Thioacetanilid, mit N-Phenyl-benzimidchlorid Benzonitril und Thiobenzanilid (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **2**, 302; *C.* **1925** II, 1153).

Bestimmung durch Titration mit 0,1 n-Silbernitrat-Lösung: KINDLER, *A.* **450**, 10.

$2C_7H_7NS + HgCl_2$. F: 194—197° (Zers.) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 304; *C.* **1928** I, 1765).

Thiobenzoesäure-methylamid, N-Methyl-thiobenzamid $C_8H_9NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ (H 425). *B.* Beim Erwärmen von N-Methyl-benzamid mit Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol auf 80° (KINDLER, *A.* **431**, 209; D.R.P. 385376; *C.* **1924** I, 2633; *Frdl.* **14**, 371) oder von Benzaldehyd-methylimid mit Schwefel im Rohr auf 80—90° (K., *A.* **431**, 225; *Ar.* **1927**, 409). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium und wasserhaltigem Alkohol oder bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 30—40° Methylbenzylamin (KI., *A.* **431**, 221; *Ar.* **1927**, 410).

Thiobenzoesäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-thiobenzamid $C_9H_{11}NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Dimethylamin und Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, *A.* **431**, 224, 226). Beim Erwärmen von N.N-Dimethyl-benzamid mit Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol auf 70—80° (K., *A.* **431**, 209). Beim Erhitzen von Dimethylbenzylamin mit Schwefel auf 180° (K., *A.* **431**, 223). — F: 67° (korr.); Kp_{18}: 180—182° (K., *A.* **431**, 210, 224). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in wäßr. Alkohol oder bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in 50—60%iger Schwefelsäure bei 30—40° Dimethylbenzylamin (K., *A.* **431**, 220, 222; *Ar.* **1927**, 410); bei der elektrolytischen Reduktion in 80%iger Schwefelsäure bei 15—20° entstehen außerdem ca. 40% Benzaldehyd und Dimethylamin (K., *A.* **431**, 221).

Thiobenzoesäure-äthylamid, N-Äthyl-thiobenzamid $C_9H_{11}NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylamin auf Thiobenzoesäure-O-butylester in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 307; *C.* **1928** I, 683). — Gelbe viscose Flüssigkeit.

Thiobenzoesäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-thiobenzamid $C_{11}H_{15}NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Diäthylamin und Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, *A.* **431**, 224). — Kp_{18}: 194°.

Thiobenzoesäure-isobutylamid, N-Isobutyl-thiobenzamid $C_{11}H_{15}NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thiobenzoesäure-O-methylester und Isobutylamin in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 307; *C.* **1928** I, 683). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther).

Thiobenzoesäure-isoamylamid, N-Isoamyl-thiobenzamid $C_{12}H_{17}NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Thiobenzoesäure-O-isoamylester und Isoamylamin in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 307; *C.* **1928** I, 683). — Gelbe Krystalle.

N-Thiobenzoyl-benzamidin, Benziminoisothiobenzamid $C_{14}H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ (E I 171). *B.* Aus Thiobenzamid durch Einw. von Dischwefeldichlorid oder Sulfurylchlorid in Äther unter starker Kühlung (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 150; **7**, 242; *C.* **1925** II, 2206; **1928** I, 1763). In geringer Menge beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von Benzonitril in Äther und beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Lösungen von je 1 Mol Benzonitril und Thioessigsäure, Thiobenzoesäure oder Thiobenzoesäure-α- oder -β-naphthylamid in Äther (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 295, 298; *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 196; *C.* **1927** II, 1268; **1928** I, 1765). — F: 75° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 151; *C.* **1925** II, 2206). — Liefert bei der Oxydation mit 0,1 n-Jodlösung 3.5-Diphenyl-1.2.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4496) (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 151). — $C_{14}H_{12}N_2S + HgCl_2$. Gelbes amorphes Pulver. Schmilzt bei 149° zu einer roten Flüssigkeit, zersetzt sich bei höherer Temperatur (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 310; *C.* **1928** I, 1765).

Thiobenzaminoessigsäure, Thiohippursäure, Thionhippursäure $C_9H_9O_2NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Verseifung des Äthylesters mit kalter alkoholischer Kalilauge (GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* **48**, 2904). — Blaßgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 148—150°. — In kalter Alkalilauge beständig. Wird beim Kochen mit Säuren oder Alkalilaugen entschwefelt. — Giftwirkung: SUPNIEWSKI, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 321; *C.* **1927** I, 486.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Hippursäureäthylester mit Phosphorpentasulfid in Benzol (GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* **48**, 2903). — Blaßgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 38—40°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser. — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. — Giftwirkung: SUPNIEWSKI, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 322; *C.* **1927** I, 486.

β-Thiobenzamino-propionsäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von β-Benzamino-propionsäure-äthylester mit Phosphorpentasulfid in Benzol auf 100° (MIYAMICHI, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 114; *C.* **1928** II, 1887). — Braungelbe Flüssigkeit. Kp_1: 175—182°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Wird durch warme Alkalilaugen verseift.

Isothiobenzamid-S-äthyläther, Thiobenziminoäthyläther $C_9H_{11}NS = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_2H_5$ (H 426). Gibt bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in Äther Dithiobenzoesäure-äthylester (S. 293) (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 81; *C.* **1927** I, 1301).

α.α′-**Diimino-dibenzylsulfid**, Benziminosulfid $C_{14}H_{12}N_2S = [C_6H_5\cdot C(:NH)]_2S$. Eine von CHAKRAVARTI (*Soc.* **123**, 964) so formulierte Verbindung wurde von ISHIKAWA (*Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 147; *C.* **1925** II, 2206) als 3.5-Diphenyl-1.2.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4496) erkannt.

4-Chlor-thiobenzoesäure-amid, 4-Chlor-thiobenzamid $C_7H_6NClS = C_6H_4Cl\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf 4-Chlor-benzonitril in Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° und 1,75 Atm. Druck (KINDLER, *A.* **450**, 13). — Gelb. F: 124°. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

3-Brom-thiobenzoesäure-amid, 3-Brom-thiobenzamid $C_7H_6NBrS = C_6H_4Br\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KINDLER, *A.* **450**, 13; vgl. K., *Ar.* **1929**, 547). — Gelb. F: 120°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol.

4-Brom-thiobenzoesäure-amid, 4-Brom-thiobenzamid $C_7H_6NBrS = C_6H_4Br\cdot CS\cdot NH_2$ (H 427). *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KINDLER, *A.* **450**, 13; vgl. K., *Ar.* **1929**, 547). — F: 141,5°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol.

4-Jod-thiobenzoesäure-amid, 4-Jod-thiobenzamid $C_7H_6NIS = C_6H_4I\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (KINDLER, *A.* **450**, 13; vgl. K., *Ar.* **1929**, 547). — Gelb. F: 153°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

3-Nitro-thiobenzoesäure-amid, 3-Nitro-thiobenzamid $C_7H_6O_2N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Durch Sättigen einer äther. Lösung von je 1 Mol 3-Nitro-benzonitril und Thioessigsäure mit Chlorwasserstoff (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 297; *C.* **1928** I, 1765). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 130—131°. — $2C_7H_6O_2N_2S + HgCl_2$. Amorphes Pulver. Schwärzt sich bei 206°, zersetzt sich bei höherer Temperatur (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 306; *C.* **1928** I, 1765).

4-Nitro-thiobenzoesäure-S-m-tolylester $C_{14}H_{11}O_3NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Tolylmercaptan und 4-Nitro-benzoylchlorid in Chinolin (BARBER, SMILES, *Soc.* **1928**, 1147). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 96°.

4-Nitro-thiobenzoesäure-amid, 4-Nitro-thiobenzamid $C_7H_6O_2N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Analog 3-Nitro-thiobenzamid (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 296; *C.* **1928** I, 1765). — Gelbe Prismen. F: 157°. — $2C_7H_6O_2N_2S + HgCl_2$. Gelbes amorphes Pulver. F: 183° (Zers.) (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 306; *C.* **1928** I, 1765).

3.5-Dinitro-thiobenzoesäure-S-äthylester $C_9H_8O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dinitro-benzoylchlorid mit Äthylmercaptan in Gegenwart von Pyridin (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3662). — F: 61—62°.

3.5-Dinitro-thiobenzoesäure-S-propylester $C_{10}H_{10}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. F: 51—52° (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoesäure-S-isopropylester $C_{10}H_{10}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot S\cdot CH(CH_3)_2$. F: 83—84° (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoesäure-S-butylester $C_{11}H_{12}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot S\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. F: 48—49° (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoesäure-S-isobutylester $C_{11}H_{12}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 63—64° (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoesäure-S-n-amylester $C_{12}H_{14}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot S\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. F: 39—40° (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoesäure-S-isoamylester $C_{12}H_{14}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot S\cdot C_5H_{11}$. F: 42—43° (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoesäure-S-n-heptylester $C_{14}H_{18}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot S\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. F: 52—53° (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoesäure-S-phenylester $C_{13}H_8O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_5$. F: 148° bis 149° (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3662).

3.5-Dinitro-thiobenzoesäure-S-benzylester $C_{14}H_{10}O_5N_2S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. F: 119—120° (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3662).

Dithiobenzoesäure, Phenylcarbithiosäure $C_7H_6S_2 = C_6H_5\cdot CS\cdot SH$ (H 427; E I 171). *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge und Zersetzen des Kaliumsalzes mit verd. Salzsäure unter Eiskühlung (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 82; *C.* **1927** I, 1301). — Zur Darstellung durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Phenylmagnesiumbromid in Äther (H 427; E I 171) vgl. STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* **3**, 828. — Verdünnte Lösungen in Alkohol sind rot und werden bei Zusatz von viel Wasser gelb, beim Ansäuern mit starken Säuren

wieder rot; die Lösungen in Alkalien sind orangegelb, bei großer Verdünnung gelb (HANTZSCH, BUCERIUS, *B.* **59**, 799). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser, Ligroin und Alkohol: H., B. — Gibt bei der Umsetzung mit überschüssigem Thionylchlorid in absol. Äther in Kohlendioxyd-Atmosphäre, zuletzt auf dem Wasserbad, und Destillation des Reaktionsprodukts im Hochvakuum Thiobenzoylchlorid; destilliert man das Reaktionsprodukt unter 15—20 mm Druck, so entsteht eine additionelle Verbindung aus Thiobenzoylchlorid und Dischwefeldichlorid (S. 290) (ST., SI., *Helv.* **8**, 829). Bei langsamer Einw. von Thionylchlorid auf Dithiobenzoesäure in Äther entstand bei manchen Versuchen Bis-thiobenzoyl-trisulfid (s. u.) (ST., SI., *Helv.* **8**, 830). Das Bleisalz liefert bei längerem Aufbewahren mit Kohlensäure-äthylester-chlorid-anil in Benzol oder Chloroform N-Thiobenzoyl-thiocarbanilsäure-O-äthylester $C_6H_5 \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$; reagiert analog mit Kohlensäure-phenylester-chlorid-anil (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* **6**, 616).

Ammoniumsalz. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: HANTZSCH, BUCERIUS, *B.* **59**, 800. — Kaliumsalz. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: H., B., *B.* **59**, 800, 811. — Zinksalz $Zn(C_7H_5S_2)_2$. Gelb. Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin mit gelber Farbe. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Ammoniak, Alkohol und Äther: H., B. — Bleisalz $Pb(C_7H_5S_2)_2$. Rot. Löslich in Pyridin mit roter Farbe (H., B., *B.* **59**, 813). Die äther. Lösung wird durch konz. Salzsäure zersetzt (H., B., *B.* **59**, 809). — Nickelsalz. Violett. Löst sich in nichtwäßrigen Lösungsmitteln mit violetter Farbe (H., B., *B.* **59**, 812). Die verdünnten alkoholischen Lösungen werden auf Zusatz von viel Wasser, die konzentrierten alkoholischen Lösungen auf Zusatz von Pyridin oder Ammoniak orangegelb. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Alkohol: H., B.

Dithiobenzoesäure-äthylester, Äthyldithiobenzoat $C_9H_{10}S_2 = C_6H_5 \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$ (H 428; E I 171). *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf Thiobenziminoäthyläther in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 81; *C.* **1927** I, 1301). In geringer Menge durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Schwefelkohlenstoff in Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Diäthylsulfat (GILMAN, ROBINSON, BEABER, *Am. Soc.* 48, 2718). Aus Thiobenzoylchlorid und Äthylmercaptan bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* **8**, 832). Neben anderen Produkten beim Kochen von Benzol mit Äthylbromid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (JÖRG, *B.* **60**, 1470). — Kp_{15}: 155—160° (unkorr.) (G., R., B.); Kp_{19}: 165—170° (J.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: HANTZSCH, BUCERIUS, *B.* **59**, 799. — Liefert beim Kochen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und nachfolgenden Behandeln mit Benzoylchlorid geringe Mengen Thiobenzoesäure-S-triphenylmethylester (S. 287) und Bis-thiobenzoyl-disulfid (s. u.) (G., R., B.).

Bis-thiobenzoyl-disulfid $C_{14}H_{10}S_4 = C_6H_5 \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot C_6H_5$ (H 428). *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Dithiobenzoesäure-äthylester (GILMAN, ROBINSON, BEABER, *Am. Soc.* 48, 2718). — F: 115—116° (unkorr.) (vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hauptwerk).

Bis-thiobenzoyl-trisulfid $C_{14}H_{10}S_5 = (C_6H_5 \cdot CS)_2S_3$. *B.* Entsteht mitunter bei langsamer Einw. von Thionylchlorid auf Dithiobenzoesäure in Äther (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* **8**, 830). — Violette Krystalle. — Liefert beim Erhitzen mit Thionylchlorid Thiobenzoylchlorid.

α.α'-Dichlor-α.α'-bis-chlormercapto-dibenzyldisulfid $C_{14}H_{10}Cl_4S_4 = [C_6H_5 \cdot CCl(SCl) \cdot S—]_2$. Vgl. die Verbindung von Thiobenzoylchlorid mit Dischwefeldichlorid, S. 290.

α-Jod-benzyliden-bis-butylsulfid $C_{15}H_{23}IS_2 = C_6H_5 \cdot CI(S \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3)_2$. — Verbindung mit Quecksilber(I)-jodid $C_{15}H_{23}IS_2 + 4HgI$. *B.* Aus Benzaldehyd-dibutylmercaptal und Quecksilber(II)-jodid in Aceton unter Kühlung (WHITNER, REID, *Am. Soc.* **43**, 641). Gelbe Tafeln. F: 86°.

Monoselenobenzoesäure, Selenobenzoesäure $C_7H_6OSe = C_6H_5 \cdot CO \cdot SeH$ bzw. $C_6H_5 \cdot CSe \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Magnesiumbromid-hydroselenid Mg(SeH)Br in trockenem Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Schwefelsäure (MINGOIA, *G.* **56**, 838). — Rosa Krystalle (aus Methanol). F: 133°. Löslich in Aceton, Essigester, Benzol und Toluol und in heißem Alkohol und Ligroin, fast unlöslich in Benzol und Petroläther. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonat- und Alkalidicarbonat-Lösungen. — An der Luft beständig. Bei längerem Kochen mit Wasser oder beim Behandeln des Ammoniumsalzes mit Schwermetallsalzen scheidet sich Selen ab.

Selenobenzoesäure-Se-α-naphthylester $C_{17}H_{12}OSe = C_6H_5 \cdot CO \cdot Se \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Seleno-α-naphthol mit Benzoylchlorid (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2860). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133°.

Selenobenzoesäure-Se-β-naphthylester $C_{17}H_{12}OSe = C_6H_5 \cdot CO \cdot Se \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dem Bleisalz des Seleno-β-naphthols und Benzoylchlorid in siedendem Pyridin (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2863). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 118°. [FRÖLICH]

2. Carbonsäuren $C_8H_8O_2$.

1. ***Cycloheptatriencarbonsäure vom Schmelzpunkt 55—56°, β-Isophenylessigsäure*** $C_8H_8O_2$, vielleicht $\begin{matrix} HC\cdot CH_2\cdot CH \\ \| \\ HC\cdot CH:CH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2H$ (H 429). Geschwindigkeit der Veresterung mit absol. Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 8, 104, 122; *C.* **1926** I, 81.

2. ***Phenylessigsäure*** $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 431; E I 171). *B.* Beim Leiten von Benzylcyanid und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° (MAILHE, *C. r.* **171**, 247; *Bl.* [4] **27**, 755). Bei der Hydrierung von mandelsaurem Natrium in Gegenwart von Nickeloxyd unter 84 Atm. Anfangsdruck bei 280° (IPATJEW, RASUWAJEW, ЖК. **58**, 128; *B.* **59**, 310). Aus inakt. Acetylmandelsäure bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Tetralin oder Cumol (ROSENMUND, SCHINDLER, *Ar.* **1928**, 281). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Leiten von Dibenzylketoxim über fein verteiltes Kupfer im Wasserstoffstrom bei 200° (YAMAGUCHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1** [1926], 38; *C.* **1926** I, 3538). Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Dibenzylketoxim-benzolsulfonat (Syst. Nr. 1520) mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak (NEBER, UBER, *A.* **467**, 56, 69). Zur Bildung aus Benzylmagnesiumchlorid und Kohlendioxyd in Äther (H 431) vgl. a. IWANOW, *Bl.* [4] **37**, 293. — Phenylessigsäure findet sich im Harn von Katzen nach subcutaner Injektion von α-Methyl-γ-phenyl-buttersäure (KAY, RAPER, *Biochem. J.* **18**, 159) und im Harn von Hunden nach subcutaner Injektion von ε-Phenyl-n-capronsäure oder von ι-Phenyl-caprinsäure (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* **22**, 190, 194).

Technische Darstellung durch Hydrolyse von Benzylcyanid (vgl. H 431; E I 172): J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 240.

Physikalische Eigenschaften.

Röntgenogramm: PATTERSON, *Phil. Mag.* [7] **3**, 1253, 1254, 1259; *C.* **1927** II, 668. Wahrscheinlich monoklin (P.). Kp_{760}: 266,5° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 22). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 931,1 kcal/Mol (REYER in *Landolt-Börnst.* E I, 874). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 634; *C.* **1928** II, 622; DAHM, *J. opt. Soc. Am.* **15**, 270, 273; *C.* **1928**, 1682; in Wasser, Alkohol und Hexan: LEY, HÜNECKE, *B.* **59**, 521.

Die gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 100° 11,2 g in 100 g Lösung (SIDGWICK, *Soc.* **117**, 401). Löslichkeitsdiagramm des Systems mit Wasser (kritische Lösungstemperatur: 108,0°; Tripelpunkt 45,5°): SIDGWICK, EWBANK, *Soc.* **119**, 985, 988, 992. Löslichkeit in Benzol zwischen 2,2° und 76,7°: SI., EW. Ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 678; SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* **462**, 144), unlöslich in Petroläther (SHI., SHER.). Verteilung (bei 25°) zwischen Wasser und Äther: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 623; zwischen Wasser einerseits und Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol andererseits: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 222; SM., WHITE, *J. phys. Chem.* **33**, 1961, 1965, 1973. Ausflockende Wirkung des Anions auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786. Einfluß auf die Quellung von Hautpulver in Wasser und wäßr. Alkohol: LOEBENSTEIN, *Koll.-Z.* **35** [1924], 349, 351.

Kryoskopisches Verhalten in trockenem und in mit Wasser gesättigtem Nitrobenzol: BROWN, BURY, *J. phys. Chem.* **30**, 698. Thermische Analyse der binären Systeme mit Dibenzylidenaceton (Eutektikum bei ca. 56° und ca. 60 Gew.-% Phenylessigsäure), Dianisylidenaceton (Eutektikum bei ca. 62° und ca. 58 Gew.-% Phenylessigsäure) und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (Eutektikum bei 60° und 67,5 Gew.-% Phenylessigsäure): PFEIFFER, *A.* **440**, 248, 249, 261, 264, 282, 288. Azeotrope Gemische, die Phenylessigsäure enthalten, s. in untenstehender Tabelle. Zusammensetzung des Dampfes der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt:

Phenylessigsäure enthaltende binäre Azeotrope[1]).

Komponente	Kp_{760} 0	Phenyl-essigsäure in Gew.-%	Komponente	Kp_{760} 0	Phenyl-essigsäure in Gew.-%
1-Chlor-naphthalin	255,9	30	Isosafrol	251,5	11
1-Brom-naphthalin	264,0	53,5	Diphenyläther	255,35	27,8
1-Methyl-naphthalin	243,2	ca. 12	Isoeugenol-methyläther	265,4	60
Diphenyl	252,15	23,3	Isoamylbenzoat	259,85	26
Acenaphthen	262,2	71	Methylcinnamat	261,8	3
Diphenylmethan	258,7	35	Diisoamyloxalat	262,35	50
Dibenzyl	264,3	90			

[1]) LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 22, 24.

Sidgwick, *Soc.* **117**, 404; vgl. a. Virtanen, Pulkki, *Am. Soc.* **50**, 3144; *C.* **1928** I, 167. Einfluß auf den Dampfdruck von Alkohol-Wasser-Gemischen bei 20°: Wright, *Soc.* **123**, 2496. Dichte einer Lösung in Anilin bei 30°: Pound, *J. phys. Chem.* **31**, 553. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: Rose, Sherwin, *J. biol. Chem.* **68**, 569. Bewegung auf Wasseroberflächen: Zahn, *R.* **45**, 790. Adsorption an Tierkohle aus wäßr. Lösung: Schilow, Nekrassow, *Ph. Ch.* **130**, 68; Ж. **60**, 107; aus alkoh. Lösung: Griffin, Richardson, Robertson, *Soc.* **1928**, 2708. Aufnahme durch Viscoseseide aus wäßr. Lösung: Brass, Frei, *Koll.-Z.* **45**, 251; *C.* **1928** II, 1037. Wärmetönung beim Lösen in Benzol: Sidgwick, Ewbank, *Soc.* **119**, 996. Elektrische Leitfähigkeit in wasserhaltigem Alkohol bei 25°: Goldschmidt, *Ph. Ch.* **99**, 143; in Anilin bei 30°: Pound, *J. phys. Chem.* **31**, 559. Relative Acidität in Benzol: Brönsted, *B.* **61**, 2062. Potentialdifferenzen an der Grenzfläche zwischen Luft und Lösungen von Phenylessigsäure in sehr verd. Salzsäure: Frumkin, Donde, Kulwarskaja, *Ph. Ch.* **123**, 333. — Katalytische Wirkung auf die Zersetzung von Nitramid: Brönsted, Pedersen, *Ph. Ch.* **108**, 198.

Chemisches Verhalten.

Phenylessigsäure liefert bei ca. 6-monatiger Bestrahlung mit Sonnenlicht in wasserfreiem Benzol im Rohr wenig Kohlendioxyd; in Gegenwart von Uranylacetat wird etwas mehr Kohlendioxyd entwickelt; bei Bestrahlung der Benzol-Lösung mit einer starken Glühlampe erhält man reichlich Kohlendioxyd und etwas Dibenzyl (?) (de Fazi, *Atti Congr. naz. Chim. pura appl.* **1926**, 1289, 1290; *C.* **1928** I, 2174). Geschwindigkeit der Oxydation von Phenylessigsäure mit Permanganat in Natronlauge bei 16—18°: Tronow, Grigorjewa, Ж. **61**, 658; *C.* **1931** II, 428. Zur Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung bei 100° (E I 172) vgl. a. Skraup, Schwamberger, *A.* **462**, 145. Bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxyd- oder Platin-Anoden in schwefelsaurer Lösung entstehen Benzaldehyd und Benzoesäure (Fichter, Grisard, *Helv.* **4**, 940). Phenylessigsäure läßt sich bei Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig bei 25—30° und 2—3 Atm. Druck leicht zu Cyclohexylessigsäure hydrieren (Adams, Marshall, *Am. Soc.* **50**, 1972). Bei der Hydrierung von Natrium-phenylacetat in Gegenwart von Nickeloxyd bei 270° und 80 Atm. Anfangsdruck entsteht ebenfalls Cyclohexylessigsäure als Hauptprodukt, neben wenig Methylcyclohexan und Methan; in Wasser gelöstes Natrium-phenylacetat liefert unter gleichen Bedingungen hauptsächlich Methylcyclohexan und wenig Cyclohexylessigsäure (Ipatjew, Rasuwajew, Ж. **58**, 1343; *B.* **59**, 2030).

Das Silbersalz nimmt in der Kälte 2 Atome Jod auf unter Bildung eines Produktes, das sich beim Erwärmen auf 55—65° sowie beim Behandeln mit Wasser zersetzt; das aus dem Silbersalz und Jod in äther. Lösung erhaltene Additionsprodukt zersetzt sich bei 80° unter Bildung von Kohlendioxyd und Phenylessigsäure-benzylester und geringeren Mengen Phenylessigsäure (Wieland, Fischer, *A.* **446**, 65). Phenylessigsäure wird beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (D: 1,84) nicht sulfoniert (Senderens, Aboulenc, *C. r.* **186**, 1498; vgl. dagegen Hausmann, D.R.P. 289028; *Frdl.* **12**, 252; E I 172); von 180° an erfolgt Verkohlung und Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd (vgl. H 432); rauchende Schwefelsäure (20% SO_3) bewirkt bereits in der Kälte Sulfonierung und Zersetzung (Se., Ab.). Beim Destillieren von Schwefeltrioxyd über geschmolzene Phenylessigsäure und nachfolgenden Erhitzen auf dem Wasserbad erhält man Phenylessigsäure-sulfonsäure-(4) (Brust, *R.* **47**, 160). Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Phenylessigsäure unter Kühlung entstehen geringe Mengen Phenylessigsäure-sulfonsäure-(4)-chlorid (?) und andere Produkte (Stewart, *Soc.* **121**, 2557, 2561). Die Einw. von Sulfurylchlorid auf wasserfreies Natrium-phenylacetat ergibt Phenylessigsäureanhydrid und geringe Mengen Phenacetylchlorid (Durrans, *Soc.* **121**, 49). Phenylessigsäure gibt beim Behandeln mit Siliciumtetrachlorid in Benzol bei 60° Phenacetylchlorid (Montonna, *Am. Soc.* **49**, 2115). Liefert mit Oxalylchlorid in siedendem Benzol je nach den Bedingungen Phenylessigsäureanhydrid oder Phenacetylchlorid als Hauptprodukt (Adams, Ulich, *Am. Soc.* **42**, 604, 607).

Beim Behandeln von Kalium-phenylacetat mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bildet sich ein gelbes Salz (Staudinger, P. Meyer, *Helv.* **5**, 677). Bei der thermischen Zersetzung des Magnesiumsalzes oder des Magnesiumbromidsalzes bei 370—380° bildet sich Dibenzylketon (Iwanow, *Bl.* [4] **43**, 445).

Geschwindigkeit der Veresterung von Phenylessigsäure mit Methanol und Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff bei 25°: Goldschmidt, Dahll, *Ph. Ch.* **114**, 17, 18, 19, 20; mit absolutem und wasserhaltigem Methanol in Gegenwart von Trichloressigsäure und 2.4.6-Trinitro-m-kresol: Go., Marum, Thomas, *Ph. Ch.* **129**, 230; mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: Mitchell, Partington, *Soc.* **1929**, 1566; in Gegenwart von Chlorwasserstoff, Trichloressigsäure, α.α.β-Trichlor-buttersäure, Pikrinsäure und 5-Sulfo-salicylsäure bei 25°: Go., *Ph. Ch.* **94**, 246; in Gegenwart von 2.4.6-Trinitro-m-kresol: Go., Mar., Tho., *Ph. Ch.* **132**, 263. Einfluß von Wasser, Äther und 2.6-Dimethyl-pyron-(4) auf die Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: Mi., Pa., *Soc.* **1929**, 1563, 1567. Geschwindigkeit der Veresterung mit wasserfreiem und wasserhaltigem Propylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff mit oder ohne Zusatz von

Anilinhydrochlorid oder Piperidinhydrochlorid und mit wasserfreiem Propylalkohol in Gegenwart von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff bei 25°: Goldschmidt, Thomas, *Ph. Ch.* **126**, 27, 32, 35; mit wasserfreiem Butylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff und mit wasserhaltigem Butylalkohol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: Go., Mathiesen, *Ph. Ch.* **121**, 157; mit absolutem und wasserhaltigem Isobutylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff oder Pikrinsäure bei 25°: Go., *Ph. Ch.* **124**, 30; mit absolutem und wasserhaltigem Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25° und ohne Katalysator bei ca. 183°: Kailan, Goitein, *M.* **48**, 429, 439.

Bei längerer Bestrahlung eines Gemisches von Phenylessigsäure und Benzophenon in Benzol mit Sonnenlicht (vgl. E I 173) erhält man außer β-Oxy-α.β.β-triphenyl-propionsäure noch geringe Mengen Phenylessigsäure-benzylester (?), Benzpinakon, Kohlendioxyd und andere Produkte; β-Oxy-α.β.β-triphenyl-propionsäure entsteht auch (unter Kohlendioxydentwicklung) bei Belichtung des Gemisches mit Benzophenon in Benzol mit einer starken Glühlampe, während bei Ultraviolettbestrahlung fast gar keine Reaktion erfolgt (de Fazi, *R. A. L.* [6] **2**, 268; *G.* **56**, 189; *Atti Congr. naz. Chim. pura appl.* **1926**, 1291, 1292; *C.* **1926** I, 870; **1928** I, 2174). Phenylessigsäure liefert beim Erhitzen mit Vanillin in Gegenwart von Piperidin auf 140—150° 4-Oxy-3-methoxy-stilben; beim Kochen von Natrium-phenylacetat mit Vanillin und Acetanhydrid und Verseifen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge bildet sich 4'-Oxy-3'-methoxy-stilben-α-carbonsäure (Syst. Nr. 1120) (Dey, Row, *J. indian chem. Soc.* **1**, 284; *C.* **1925** II, 1763). Das Natriumsalz gibt bei längerem Erhitzen mit Resacetophenon und Acetanhydrid 7-Acetoxy-4-methyl-3-phenyl-cumarin, mit 2.4-Dioxy-benzophenon und Acetanhydrid 7-Acetoxy-3.4-diphenyl-cumarin und reagiert analog mit anderen aromatischen o-Oxyketonen (Bargellini, *R. A. L.* [6] **2**, 179, 262). Beim Leiten eines Gemisches von Phenylessigsäure und Essigsäure über Yttriumoxyd bei 335° erhält man Methylbenzylketon (Fourneau, Kanao, *Bl.* [4] **35**, 620). Einw. von Oxalylchlorid s. S. 295. Phenylessigsäure reagiert mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther unter Bildung einer bei 196° schmelzenden Verbindung, die beim Kochen mit alkal. Permanganat-Lösung Benzoesäure und wenig Benzophenon, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Desoxybenzoin liefert (Peters, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 452).

Biochemisches Verhalten; Verwendung.

Über Umwandlung in Phenacetyl-l(+)-glutamin im menschlichen Organismus (E I 173) vgl. noch Suzuki, Hasui, *Ber. Physiol.* **11**, 768; *C.* **1922** I, 768; Power, Sherwin, *C.* **1928** II, 1358. Zur Überführung in Bis-phenacetyl-ornithin im Hühnerorganismus (E I 173) vgl. Sherwin, Crowdle, *Ber. Physiol.* **16**, 78; *C.* **1923** III, 171; vgl. indessen Schempp, *H.* **117**, 42. Zur Umwandlung in Phenacetursäure im Organismus des Hundes (H 433) vgl. noch Raper, Wayne, *Biochem. J.* **22**, 195; Umwandlung in Phenacetursäure erfolgt ferner im Organismus der Katze (nach Verfütterung) (Schempp, *H.* **117**, 42) und des Frosches (nach subcutaner Injektion) (Komori, Mitarb., *J. Biochem. Tokyo* **6**, 23; *C.* **1926** II, 787); im Organismus des Hundes wird ein Teil der Phenylessigsäure auch an Glucuronsäure gebunden (Quick, *J. biol. Chem.* **77**, 583, 589). Phenacetursäure bildet sich ferner aus Phenylessigsäure und Glycin in der überlebenden Hunde- oder Schweineniere (Snapper, Grünbaum, *C.* **1924** II, 1602). — Phenylessigsäure hemmt die Reduktion von Methylenblau durch Bernsteinsäure und Milchsäure in Gegenwart von mit Toluol behandeltem Bact. coli (Quastel, Wooldridge, *Biochem. J.* **22**, 692). Weitere Angaben über das physiologische Verhalten der Phenylessigsäure s. bei H. Staub in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 386.

Phenylessigsäure und einige ihrer Ester finden ausgedehnte Verwendung in der Riechstoffindustrie (F. Winter, Riechstoffe und Parfumierungstechnik [Wien 1933], S. 90).

Salze der Phenylessigsäure.

Ammoniumsalz $NH_4C_8H_7O_2$. Die Löslichkeit in Wasser wird durch Ammoniak erhöht (Weitz, *Z. El. Ch.* **31**, 546). — Hydroxylaminsalz $NH_2 \cdot OH + C_8H_8O_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 83° (Oesper, Ballard, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Natriumsalz. Schmilzt gegen 150° (Durrans, *Soc.* **121**, 49). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: Ley, Hünecke, *B.* **59**, 521. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol bei 25°: Goldschmidt, Mathiesen, *Ph. Ch.* **119**, 454; in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: Lloyd, Pardee, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 110; in verd. Alkohol: Go., *Ph. Ch.* **99**, 136. — Kaliumsalz. Diffusionspotential in wäßr. Lösung bei 18° und 25°: Prideaux, *Trans. Faraday Soc.* **24**, 13; *C.* **1928** I, 1150. — Kupfer(II)-salz. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: Ley, Hünecke, *B.* **59**, 522. — Silbersalz. Löslichkeit bei 25° in Wasser: 0,0145, in Alkohol: 0,0018 Mol/l (Larsson, *Svensk kem. Tidskr.* **39**, 127; *C.* **1927** II, 1231; *Chem. Abstr.* **22** [1928], 1886). — Thallium(I)-salz $TlC_8H_7O_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 157—158°; die Schmelze neigt zur Unterkühlung (Walter, *B.* **59**, 970). — Uranylsalz $UO_2(C_8H_7O_2)_2$. Gelbe Blättchen. Verkohlt beim Erhitzen auf 300° (A. Müller, *Z. anorg. Ch.* **109**, 242, 259). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $UO_2(C_8H_7O_2)_2 + NaC_8H_7O_2$. Nadeln (Barlot, Brenet, *C. r.* **174**, 116).

Funktionelle Derivate der Phenylessigsäure.

Phenylessigsäure-methylester, Methyl-phenylacetat $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 434; E I 173). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser, Alkohol und Hexan: LEY, HÜNECKE, *B.* **59**, 519; vgl. a. SCHEIBE, *B.* **59**, 2624. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Alkohol und wäßrig-alkoholische Salzsäure bei 80,2°: BERGER, *R.* **48**, 171, 173, 175. — Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfumierungstechnik [Wien 1933], S. 91.

Phenylessigsäure-äthylester, Phenylessigester, Äthyl-phenylacetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 434; E I 173). Zur Darstellung durch Kochen von Benzylcyanid mit alkoh. Schwefelsäure (E I 173) vgl. LEONARD, *Am. Soc.* **47**, 1777. — Kp_{760}: 228,75° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 289; *R.* **46**, 247); Kp_{760}: 229°; Kp_{10}: 100,5° (OLSSON, *Ph. Ch.* **125**, 247). $D_{4\,vac}^{18}$: 1,0423 (O.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1254,5 kcal/Mol (ROTH, MÜLLER, *B.* **62**, 1191). n_D^{18}: 1,4992 (O.). Kerr-Effekt: SCHAUM, WALTER, *Z. wiss. Phot.* **27**, 111; *C.* **1929** II, 2020. Binäre Azeotrope, die Phenylessigester enthalten, s. in der untenstehenden Tabelle. Katalytische Wirkung auf die Vereinigung von Chlor mit Schwefeldioxyd zu Sulfurylchlorid: DURRANS, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 349 T; *C.* **1927** I, 10.

Phenylessigester enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Phenylessigester	Komponente	Kp_{760} °	Gew.-% Phenylessigester
Wasser [3]	99,73	8,7	Glykol [4]	190,0	46
n-Decylalkohol [1]	228,55	94	Glycerin [2]	228,6	93
Geraniol [1]	228,1	70	d-Carvon [1]	228,6	ca. 93
Bornylacetat [1]	226,7	44	Acetamid [4]	209,6	64,5
4-Chlor-phenol [2]	233,0	73	Propionsäureamid [4]	214,5	ca. 60
Thymol [1]	235,75	37,5	Diisoamylcarbonat [5]	227,9	—

[1]) LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 289, 292. — [2]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 23, 155. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I, 69; vgl. a. FAILLEBIN, *Bl.* [4] **29**, 273. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 15, 17. — [5]) L., *R.* **46**, 244.

Phenylessigsäure-äthylester gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol (vgl. H 434) neben β-Phenyl-äthylalkohol Spuren von β-Cyclohexyl-äthylalkohol (DARZENS, *C. r.* **189**, 852). Bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,50) bei 0° (vgl. H 434) entsteht 4-Nitro-phenylessigsäure-äthylester (S. 312) neben 2-Nitro-phenylessigsäure-äthylester und wenig 3-Nitro-phenylessigsäure-äthylester, die durch Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren nachgewiesen wurden (BAKER, INGOLD, *Soc.* **1927**, 834, 835; vgl. a. FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 1611, 1614). Bei der Einw. von 1,1 Äquivalenten Kalium auf 1 Mol Phenylessigester in Äther auf dem Wasserbad erhält man ein Gemisch aus phenylessigsaurem Kalium, „Kalium-phenylessigester" [1]) und geringeren Mengen der Kaliumverbindung des α.γ-Diphenyl-acetessigesters; bei Anwendung von mehr als 1 Mol Phenylessigester bildet sich die letztgenannte Verbindung als Hauptprodukt; analog verläuft die Einw. von Natrium auf Phenylessigester (SCHEIBLER, MAHBOUB, *B.* **60**, 566, 567, 568). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Alkohol und wäßrig-alkoholische sowie wäßrig-methylalkoholische Salzsäure bei 80,2°: BERGER, *R.* **48**, 172; durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 20°: OLSSON, *Ph. Ch.* **125**, 247, 249; bei 30°: KINDLER, *A.* **452**, 107; *Ar.* **1929**, 544; durch Barytwasser verschiedener Konzentration bei 80°: BOLIN, *Z. anorg. Ch.* **177**, 239. Das Stabilitätsmaximum liegt bei 80° bei p_H 4,9 (BOLIN). In Äther suspendierter Kalium-phenylessigester gibt mit Kohlenoxyd Phenylformylessigsäureäthylester und andere Produkte (SCHEIBLER, SCHMIDT, *B.* 58, 1190, 1193).

Bei der Einw. von Äthylbromid auf Kalium-phenylessigester in Äther entsteht vorwiegend α-Phenyl-buttersäure-äthylester (SCHEIBLER, MARHENKEL, BASSANOFF, *B.* 58, 1199, 1201). Bei der Umsetzung der Kaliumverbindung mit Phenylacetylen bei 125—130° oder in Benzol oder Toluol erhält man als Hauptprodukt 2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-benzochinon-(1.4); bei Durchführung dieser Reaktion in Toluol tritt bisweilen 1.3-Diphenyl-4-benzyl-cyclopenten-(3)-dion-(2.5)(?) als Nebenprodukt auf (SCH., MAHBOUB, *B.* **60**, 560). Phenylessigester kondensiert sich mit Aceton in Gegenwart von Natrium zu ω-Phenyl-acetylaceton (MORGAN, PORTER, *Soc.* **125**, 1271); reagiert analog mit Methyläthylketon (Mo., DREW, PORTER, *B.* 58, 340). Gibt

[1]) Zur Frage der Existenz und Konstitution von Ester-enolaten vgl. z. B. SCHLENK, HILLEMANN, RODLOFF, *A.* **487** [1931], 135; SNELL, MCELVAIN, *Am. Soc.* **53** [1931], 750, 757; MÜLLER, GAWLICK, KREUTZMANN, *A.* **515** [1935], 110; ROBERTS, MCELVAIN, *Am. Soc.* **59** [1937], 2007; HAUSER, *Am. Soc.* **60** [1938], 1957; HAU., LEVINE, KIBLER, *Am. Soc.* **68** [1946], 26; HAUSER, HUDSON jr., *Organic Reactions* Bd. I [New York 1942], 266ff.

mit Äthylacetat in Gegenwart von Natrium in siedendem Äther α-Phenyl-acetessigester (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **123**, 1762; vgl. SCHEIBLER, EMDEN, NEUBNER, *B.* **63** [1930], 1557; SONN, LITTEN, *B.* **66** [1933], 1512). α-Phenyl-acetessigester entsteht auch bei der Umsetzung von Kalium-phenylessigester mit Acetylchlorid in Äther (SCH., MARHENKEL, BASSANOFF, *B.* **58**, 1201; vgl. SCH., E., KRABBE, *B.* **63** [1930], 1563). Kalium-phenylessigester setzt sich mit Chlorameisensäureäthylester in Äther unter Bildung von Phenylmalonsäure-diäthylester und anderen Produkten um (SCH., M., B., *B.* **58**, 1203; vgl. ADICKES, MEISTER, *B.* **68** [1935], 2192, 2195, 2204). Phenylessigester geht beim Behandeln mit Isopropylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung in α.γ-Diphenyl-acetessigester über (CONANT, BLATT, *Am. Soc.* **51**, 1236).

Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfumierungstechnik [Wien 1933], S. 91. — Gibt mit Pikrinsäure in alkal. Lösung eine (nicht spezifische) rote Färbung (WEISE, TROPP, *H.* **178**, 133).

Orthophenylessigsäure-triäthylester $C_{14}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von Phenacetiminoäthyläther-hydrochlorid mit absol. Alkohol unter Feuchtigkeitsausschluß (STAUDINGER, RATHSAM, *Helv.* **5**, 651). — Öl. $Kp_{0,5}$: 80° bzw. 85—86° (unter teilweiser Zersetzung). — Zerfällt bei der Destillation unter 12—15 mm Druck in Phenylketen-diäthylacetal (E II 7, 272) und Alkohol; bei der Destillation unter Atmosphärendruck entsteht außerdem Phenylessigsäure-äthylester. Beim Behandeln mit Wasser erhält man Phenylessigsäure-äthylester. Liefert bei der Einw. von 3 Mol Diphenylketen Diphenylessigsäureäthylester und 4.4-Diäthoxy-1.1.3.3.5-pentaphenyl-cyclohexandion-(2.6) (?) (E II 7, 414).

Phenylessigsäure-isobutylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 435). Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfumierungstechnik [Wien 1933], S. 91.

Phenylessigsäure-l-menthylester $C_{18}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 435; E I 174). *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von Phenylessigsäure-methylester oder -äthylester mit l-Menthol und wenig Natrium auf 80—90° unter 10—30 mm Druck (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 884). — $[\alpha]_D^{15}$: —65,3° (Alkohol; c = 7).

Phenylacetat des 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentylcarbinols (Campholcarbinols) $C_{18}H_{26}O_2 =$

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)\left\langle\begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_2 \text{——} CH_2 \end{matrix}\right.$$

. Öl von schwachem Geruch. Kp_{12}: 191° (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* **9**, 85); siedet im Hochvakuum bei 108° (R., PERRET, *Helv.* **9**, 105). D_4^{20}: 1,0042 (R., P.). $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +29,06°; $[\alpha]_D^{20}$: +36,62°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +43,22°; $[\alpha]_{486,1}^{20}$: +56,07° (unverdünnt) (R., P.).

Phenylessigsäure-phenylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ (H 435). *B.* Aus Phenol und Phenylessigsäure-anhydrid bei kurzem Kochen (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 435) oder beim Erwärmen mit verd. Natronlauge auf 72° (AU., TH., *B.* **57**, 1005, 1006). — F: 42° (AU., TH., *B.* **57**, 436). — Spaltet beim Erhitzen ohne Zusatz auf 300° oder in Gegenwart von Bleicherde auf ca. 250° Phenol ab; beim Erhitzen in Gegenwart von Bleicherde auf 200° unter Rückfluß erhält man neben Phenol auch [2-Oxy-phenyl]-benzyl-keton und [4-Oxy-phenyl]-benzyl-keton (SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1128, 1136).

Phenylessigsäure-m-tolylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 4-Phenacetyl-m-kresol (E II 8, 206) mit Camphersulfonsäure auf 170° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 93). Aus m-Kresol und Phenacetylchlorid (?) (R., SCH.). — F: 49°; Kp_9: 187° (R., SCH.). — Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfumierungstechnik [Wien 1933], S. 91.

Phenylessigsäure-p-tolylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylessigsäure-anhydrid und p-Kresol bei kurzem Kochen (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 435). — Prismen (aus Alkohol). F: 75—76° (AU., TH.). — Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfumierungstechnik [Wien 1933], S. 91; vgl. a. GERHARDT, *C.* **1927** I, 2485; CLEMENTE, *C.* **1927** II, 1405.

Phenylessigsäure-benzylester, Benzyl-phenylacetat $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 435). *B.* Aus phenylessigsaurem Natrium und Benzylchlorid in Wasser bei 110—115° (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2065). Beim Behandeln von Silber-phenylacetat mit Jod in Äther, Abdestillieren des Äthers und Erwärmen des Rückstandes auf 80° (WIELAND, FISCHER, *A.* **446**, 65). — Kp: 318—320°; Kp_{12}: 175—176° (W., F.); $Kp_{20,5}$: 204—210° (G., B.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **1927**, 781. — Beim Eintragen von Natriumamid in Phenylessigsäure-benzylester bei 0° bildet sich eine Natriumverbindung, die sich mit Methyljodid zu α-Phenyl-propionsäure-benzylester umsetzt und mit Allylbromid, langsam auch mit Benzylchlorid, in analoger Weise reagiert; beim Behandeln von Phenylessigsäure-benzylester mit Natriumamid in Äther oder Benzol bei Zimmertemperatur und Versetzen des Reaktions-

gemisches mit Benzylchlorid erhält man Phenylacetamid und Phenylessigsäure-benzylamid (RAMART, HALLER, *C. r.* **178**, 1585, 1586). — Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfumierungstechnik [Wien 1933], S. 91.

Phenylessigsäure-β-phenäthylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 435; E I 174). *Darst.* Durch 3-stdg. Erwärmen von 170 g β-Phenäthylalkohol mit 250 g Phenylessigsäure und 10 cm^3 konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, Abtrennen der wäßr. Schicht und weiteres 4-stdg. Erhitzen mit 10 cm^3 konz. Schwefelsäure (HIBBERT, BURT, *Am. Soc.* **47**, 2242). — Kp_{4-5}: 177—178° (H., B.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 315—320° in Phenylessigsäure und Styrol (H., B.). — Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfumierungstechnik [Wien 1933], S. 91; vgl. a. CLEMENTE, *C.* **1927** II, 1405.

Phenylessigsäure-thymylester $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_9: 188° (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 80). — Liefert bei 24-stdg. Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 30° 4-Phenacetyl-thymol (E II 8, 211).

Phenylessigsäure-cuminylester $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Cuminalkohol mit Phenylessigsäure und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BERT, *Bl.* [4] **37**, 1581). — $Kp_{18,5}$: 222°. $D_4^{19,5}$: 1,044. $n_D^{19,5}$: 1,544.

Cyclohexandiol-(1.3)-bis-phenylacetat $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O)_2C_6H_{10}$. Erstarrt nicht bis —15° (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* **189**, 189). Kp_1: 215—217°. D_4^{24}: 1,1235. n_D^{24}: 1,5390.

Resorcin-bis-phenylacetat $C_{22}H_{18}O_4 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von Resorcin mit Phenylessigsäureanhydrid in verd. Natronlauge auf 72° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 1005, 1006). — Nadeln (aus Alkohol). F: 62—63°.

1.1.2.5-Tetramethyl-2-phenacetoxyacetyl-cyclopentan, Phenylacetat des „Camphoylcarbinols" $C_{19}H_{26}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)\Big\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3\\ CH_2 — CH_2\end{matrix}$. Gelbliches, fast geruchloses Öl. Kp_{12}: 224° (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* **9**, 90); siedet im Hochvakuum bei 122—124° (R., PERRET, *Helv.* **9**, 99). D_4^{20}: 1,0668 (R., P.). $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +39,84°; $[\alpha]_D^{20}$: +49,90°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +58,63°; $[\alpha]_{486,1}^{20}$: +74,63° (unverdünnt) (R., P.).

3-Phenacetoxymethyl-d-campher, Phenylacetat des d-Campheryl-(3)-carbinols $C_{19}H_{24}O_3 = C_8H_{14}\Big\langle\begin{matrix}CO\\ CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Oxymethyl-d-campher und Phenylessigsäurechlorid in Pyridin (RUPE, SCHAERER, *Helv.* **8**, 857, 861). — Bewegliche Flüssigkeit. Siedet im Hochvakuum bei 120°. D_4^{20}: 1,0902. $[\alpha]_D^{20}$: +40,94° (unverdünnt), +26,6° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion: R., SCH. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Phenylessigsäure-[4-brom-phenacylester] $C_{16}H_{13}O_3Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4.ω-Dibrom-acetophenon und Phenylessigsäure bei Gegenwart von Natriumcarbonat in siedendem verdünntem Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* **42**, 1049). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 89,0°. Löslichkeit in verd. Alkohol: J., R.

Alizarin-2-phenylacetat $C_{22}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Thionylalizarin (E II 8, 490) mit Phenylessigsäure auf 150—170° (GREEN, *Soc.* **1927**, 2932). — Grüngelbe Nadeln (aus Benzol). F: 165°.

Phenylessigsäure-anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO)_2O$ (H 435; E I 174). *B.* Bei der Einw. von 1,5 Mol Sulfurylchlorid auf wasserfreies phenylessigsaures Natrium, neben Phenacetylchlorid (DURRANS, *Soc.* **121**, 49). Beim Kochen von Phenylessigsäure mit 5 Tln. Acetanhydrid (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 424, 431; vgl. a. BAKER, EASTWOOD, *Soc.* **1929**, 2906) oder mit $^1/_2$ Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 607). — F: 75° (D.). Kp_{12}: 195—198° (AU., TH.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Äther und Chloroform (AU., TH.). — Wird beim Aufbewahren mit 5%iger Natronlauge oder Natriumcarbonat-Lösung in der Kälte nur langsam hydrolysiert (AU., TH.). Beim Erhitzen mit 100%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht Phenylessigsäure-sulfonsäure-(4) (BRUST, *R.* **47**, 160).

Rechtsdrehender α-Phenacetoxy-propionsäure-äthylester, Phenacetyl-[d(—)-milchsäure]-äthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phenacetylchlorid auf d(+)-Milchsäureäthylester (E II **8**, 187) (KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* **127**, 413). — Kp_{13}: 161—162°. D_4^{22}: 1,1006. n_D^{19}: 1,4904. $[\alpha]_D^{22}$: +38,54° (unverdünnt).

Linksdrehender α-Phenacetoxy-propionsäure-äthylester, Phenacetyl-[l(+)-milchsäure]-äthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonyl-[d(—)-milchsäure]-äthylester mit phenylessigsaurem Kalium in absol. Alkohol (KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* **127**, 413). — Kp_{14}: 160—162°. D_4^{19}: 1,1001. n_D^{16}: 1,4920. $[\alpha]_D^{19}$: —37,61° (unverdünnt).

Trimethyl-[β-phenacetoxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Phenacetyl-cholin $C_{13}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Chlorid $C_{13}H_{20}O_2N \cdot Cl$. Physiologisches Verhalten: HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **6** [1914/15], 486; E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1138.

1-Dimethylamino-2-phenacetoxy-2-methyl-butan, Phenylacetat des inakt. 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{15}H_{23}O_2N + HCl$. Hygroskopische Krystalle (aus Benzol). Löslich in Wasser und Alkohol (CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* 18, 192; *C.* **1921** III, 796).

Phenylessigsäure-chlorid, Phenylacetylchlorid, Phenacetylchlorid $C_8H_7OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COCl$ (H 436; E I 175). *B.* Beim Kochen von Phenylessigsäure mit etwa 2,5 Mol Oxalylchlorid oder von phenylessigsaurem Natrium mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 604, 606). Beim Behandeln von Phenylessigsäure mit Siliciumtetrachlorid in Benzol bei 60° (MONTONNA, *Am. Soc.* **49**, 2115). — *Darst.* Durch Erwärmen von Phenylessigsäure mit 1 Tl. Thionylchlorid oder mit ca. 1,15 Tln. Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad; Ausbeute bei Anwendung von Thionylchlorid 86%, bei Anwendung von Phosphortrichlorid nahezu theoretisch (FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] **43**, 1239; vgl. v. AUWERS, *B.* **58**, 2277). — Kp_{23}: 110—111° (RAIFORD, LANKELMA, *Am. Soc.* **47**, 1119 Anm. 31); Kp_{22}: 106°; Kp_{17}: 102,3° (F., N.); Kp_{14}: 96° (v. AU.); Kp_{12}: 100° (A., U.).

Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und etwas Thiochinanthren in Toluol bei ca. 125° Phenylacetaldehyd (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 437). Phenylacetaldehyd bildet sich auch bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd bei 200° und 400 mm Druck, während unter Atmosphärendruck α.β-Dibenzyl-äthylalkohol als Hauptprodukt neben wenig Phenylacetaldehyd und β-Phenäthylalkohol entsteht (GRIGNARD, MINGASSON, *C. r.* **185**, 1176). Hydrierung in Gegenwart von Nickel oder Nickel(II)-chlorid: GR., M. Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol Brom auf 120—125° Phenylbromacetylchlorid; bei einem Versuch wurde Phenylbromacetylbromid erhalten (FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] **43**, 1239). Reagiert mit flüssigem Schwefelwasserstoff unter Bildung eines gelben bis roten Öls (BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* **51**, 1455). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* **130**, 665.

Phenylessigsäure-bromid, Phenylacetylbromid, Phenacetylbromid $C_8H_7OBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COBr$. *B.* Beim Kochen von phenylessigsaurem Natrium mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 609). — Kp_{50}: 150—155°.

Phenylessigsäure-amid, Phenylacetamid, Phenacetamid $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 437; E I 175). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Leiten von Dibenzylketoxim über Kupfer im Wasserstoffstrom bei 200° (YAMAGUCHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 38; *C.* **1926** I, 3538). Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Dibenzylketoxim-benzolsulfonat (Syst. Nr. 1520) mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak (NEBER, UBER, *A.* **467**, 56, 69). — Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1185. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 1776. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol β-Phenäthylamin und Di-β-phenäthyl-amin (KINDLER, *A.* **431**, 211). Geringe Mengen β-Phenäthylamin entstehen auch bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei Gegenwart von Arsen(III)-oxyd an einer Bleikathode bei ca. 40° (KI., *B.* **57**, 774). Phenylacetamid kondensiert sich mit Acetaldehyd bei Gegenwart von wenig konz. Salzsäure unter Bildung von Äthyliden-bis-phenacetamid (H 438) (BERNTHSEN, *A.* **184** [1877], 318); in Gegenwart alkal. Kondensationsmittel wie Diäthylamin, verd. Ammoniak, Alkalilauge oder Natriumäthylat-Lösung erfolgt keine Reaktion (GUPTA, *Soc.* **119**, 300). Beim Behandeln von Phenylacetamid mit Äthylmagnesiumbromid in Äther entsteht Äthylbenzylketon (MAXIM, *C. r.* **182**, 1394; *A. ch.* [10] **9**, 75). — Gibt mit Pikrinsäure in verd. Natronlauge eine (nicht spezifische) rote Färbung (WEISE, TROPP, *H.* **178**, 130).

Phenylessigsäure-methylamid, N-Methyl-phenacetamid $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ (H 437). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Salzsäure in Gegenwart von Arsen(III)-oxyd an einer Bleikathode bei ca. 40° Methyl-β-phenäthyl-amin (KINDLER, *B.* **57**, 774).

Phenylessigsäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-phenacetamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ (H 437). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode oder amalgamierten Zinkkathode bei ca. 40°, zweckmäßig unter Zusatz von Antimon(V)-oxyd oder Arsen(III)-oxyd, Dimethyl-β-phenäthyl-amin (KINDLER, *B.* **56**, 2063; vgl. a. K., *Ar.* **1927**, 404). — $2 C_{10}H_{13}ON + P_2S_5$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-phenacetamid und Phosphorpentasulfid in Schwefelkohlenstoff (K., *A.* **431**, 208). Öl.

Phenylessigsäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-phenacetamid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 438). Gibt bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Äther Desoxybenzoin (MAXIM, *C. r.* **182**, 1394; *A. ch.* [10] **9**, 75).

Phenylessigsäure-dipropylamid, N.N-Dipropyl-phenacetamid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenacetylchlorid und Dipropylamin in Benzol (KINDLER, *Ar.* **1927**, 404). — Kp_{16}: 183—184° (korr.).

Benzyliden-bis-phenylacetamid $C_{23}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylacetamid mit Benzaldehyd auf ca. 160° (GUPTA, *Soc.* **119**, 300). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder bei 6-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 125° Phenylessigsäure, Benzaldehyd und Ammoniak.

β-Phenäthyliden-bis-phenylacetamid $C_{24}H_{24}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GUPTA, *Soc.* **119**, 302). — Nadeln (aus Benzol). F: 223°. Löslich in heißem Alkohol oder Benzol, unlöslich in Wasser.

Cinnamyliden-bis-phenylacetamid $C_{25}H_{24}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GUPTA, *Soc.* **119**, 301). — Krystalle (aus Alkohol). F: 238°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Anisyliden-bis-phenylacetamid $C_{24}H_{24}O_3N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GUPTA, *Soc.* **119**, 301). — Nadeln (aus Alkohol). F: 241°. Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Alkohol.

N-Phenacetyl-carbamidsäure-äthylester, N-Phenacetyl-urethan $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 438). *B.* Aus Urethan und Phenacetylchlorid bei 60—70° oder besser in siedendem Benzol (BASTERFIELD, WOODS, WRIGHT, *Am. Soc.* **48**, 2371). — F: 113°.

O-Methyl-N-phenacetyl-isoharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus O-Methyl-isoharnstoff-hydrochlorid und Phenacetylchlorid in Äther bei Gegenwart von konz. Alkalilauge (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3178). — Öl. Zersetzt sich etwas bei der Destillation im Vakuum. — $C_{10}H_{12}O_2N_2 + HCl$. F: 207° (Zers.).

O-Äthyl-N-phenacetyl-isoharnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3179). — Öl. Kp_{20}: 160°.

Phenacetaminoessigsäure, Phenacetylglycin, Phenacetursäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 439; E I 175). *B.* Findet sich im Harn von Kaninchen nach Injektion von Butylbenzol oder n-Hexyl-benzol (THIERFELDER, KLENK, *H.* **141**, 23, 27). Zur Bildung aus Phenylacetaldehyd im Organismus von Hunden und Katzen (H 439) vgl. a. KAY, RAPER, *Biochem. J.* **16**, 472. Phenacetursäure findet sich ferner im Harn von Kaninchen nach Injektion von Isopropyl-benzyl-keton (TH., DAIBER, *H.* **130**, 395), im Harn von pankreaslosen Hunden nach Verfütterung von γ-Phenyl-buttersäure (SWEET, QUICK, *J. biol. Chem.* **80**, 531) und im Harn von Katzen nach Injektion von α-Methyl-γ-phenyl-buttersäure (KAY, RAPER, *Biochem. J.* **18**, 159). Biochemische Bildung aus Phenylessigsäure (H 439; E I 175) s. S. 296. — Zur Darstellung aus Glycin und Phenacetylchlorid (H 439) vgl. SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **43**, 468. — Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569. — Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 0° 4-Nitro-phenacetursäure (CERECEDO, SHER., *J. biol. Chem.* **62**, 227). — Wird durch Takadiastase in neutraler wäßriger Lösung hydrolysiert; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 37°: NEUBERG, NOGUCHI, *Bio. Z.* **147**, 371. Wird im menschlichen Organismus nach oraler Einnahme nicht verändert (SHIPLE, SHERWIN). — Zur Bestimmung neben Hippursäure im Harn (E I 175) vgl. noch WAYNE, *Biochem. J.* **22**, 185.

α-Phenacetamino-propionsäure, Phenacetyl-dl-alanin $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von dl-Alanin mit Phenacetylchlorid und Natronlauge (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **53**, 473). — Krystalle (aus Wasser). F: 150—152°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, heißem Wasser und heißem Benzol. — Wird nach oraler Verabreichung im Organismus des Hundes nicht verändert, im Organismus des Menschen und des Huhns teilweise zersetzt. — Bariumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

α-Phenacetamino-isocapronsäure, Phenacetyl-dl-leucin $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **53**, 475). — Krystalle (aus Wasser). F: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und heißem Wasser, schwerer in Benzol, unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. — Wird vom menschlichen und tierischen Organismus nur wenig verändert. — Bariumsalz. Nadeln. 1 Tl. löst sich in 25 Tln. Wasser.

Phenacetyl-dl-leucyl-glycin $C_{16}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin und Phenacetylchlorid in Sodalösung unter Kühlung (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **176**, 215). — Krystalle (aus Essigester). F: 170°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., M.

α-Phenacetamino-β-benzylmercapto-propionsäure, S-Benzyl-N-phenacetyl-cystein $C_{18}H_{19}O_3NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus S-Benzyl-cystein und Phenacetylchlorid in Natronlauge (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 677). — Nadeln (aus Wasser). F: 87—89° (SHI., SHE.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Aceton, Essigester und Eisessig, unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Mineralsäuren. — Wird im Kaninchen-Organismus zu ca. 30% oxydiert (ROSE, SHI., SHE., *Am. J. Physiol.* **69**, 523; *C.* **1924** II, 1947).

Diphenacetyl-cystin $C_{22}H_{24}O_6N_2S_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\text{—}]_2$. *B.* Aus Cystin und Phenacetylchlorid in 10%iger Natronlauge (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 673). — Nadeln (aus Wasser). F: 119—121° (SHI., SHE.). 1000 Tle. heißes Wasser lösen 7 Tle.; fast unlöslich in kaltem Wasser sowie in Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in heißem Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aceton. — Wird im Organismus des Kaninchens zu ca. 70% oxydiert (ROSE, SHI., SHE., *Am. J. Physiol.* **69**, 520; *C.* **1924** II, 1947).

Phenacetyl-asparagin $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 176). Wird vom menschlichen und tierischen Organismus teilweise unverändert ausgeschieden (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **53**, 473). Bewirkt Kopfschmerzen.

Phenacetyl-l(+)-glutaminsäure, „Phenacetyl-d-glutaminsäure" $C_{13}H_{15}O_5N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 176). Wird vom menschlichen und tierischen Organismus teilweise unverändert ausgeschieden (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **53**, 472).

Phenacetyl-l(+)-glutamin, „Phenacetyl-d-glutamin" $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 176). *B.* Findet sich neben „Phenacetylglutaminharnstoff" (s. u.) im Harn von Menschen nach Einnahme von β-Phenäthylalkohol oder von β-benzoyl-propionsaurem Natrium (THIERFELDER, SCHEMPP, *Pflügers Arch. Physiol.* **167**, 280, 286; *C.* **1917** II, 238). Zur Bildung aus Phenylessigsäure im menschlichen Organismus (E I 176) vgl. SUZUKI, HASUI, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* **4**, 163; *C.* **1922** I, 768. — F: 101—104° (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **53**, 471). — Wird im Organismus des Hundes nach Verfütterung, aber nicht nach subcutaner Injektion, teilweise in Phenacetursäure umgewandelt (SHI., SHE.). — „Phenacetylglutaminharnstoff" $C_{13}H_{16}O_4N_2 + CH_4ON_2$ (E I 176). Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 570.

Bis-phenacetyl-ornithin, Phenacetornithursäure $C_{21}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (E I 176). Zur Bildung im Organismus des Huhns nach Verabreichung von Phenylessigsäure vgl. a. SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **53**, 469. — Zersetzt sich im Organismus des Menschen und des Hundes vollständig; nach Verfütterung von Bis-phenacetyl-ornithin finden sich im Hundeharn geringe Mengen Phenacetursäure.

Phenacetiminoäthyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 440; E I 176). Das Hydrochlorid gibt mit absol. Alkohol Orthophenylessigsäure-triäthylester (S. 298) (STAUDINGER, RATHSAM, *Helv.* **5**, 651). Das Hydrochlorid gibt mit Benzylamin unter verschiedenen Bedingungen N.N'-Dibenzyl-phenacetamidin (NEBER, UBER, *A.* **467**, 57, 70), mit p-Phenetidin in Äther je nach den Bedingungen N-[4-Äthoxy-phenyl]-phenacetamidin oder N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-phenacetamidin (HILL, RABINOWITZ, *Am. Soc.* 48, 734, 735).

Phenacetiminophenyläther $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_6H_5$. — Hydrochlorid $C_{14}H_{13}ON + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Phenol in Benzylcyanid in der Kälte (HOUBEN, *B.* **59**, 2885). Rosafarbenes, sehr hygroskopisches Krystallpulver (aus Eisessig + absol. Alkohol). F: 155° (Zers.). Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser unter Bildung von Phenylessigsäure-phenylester, Phenacetamid und Phenol.

Äthyl-[α-imino-β-phenyl-äthyl]-peroxyd $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylhydroperoxyd mit Benzylcyanid in verd. Natronlauge auf 50—60° (VAN PESKI, *R.* 41, 690, 700). — Prismen (aus Alkohol). F: 180° (korr.). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf ca. 250° unter Bildung von Acetaldehyd.

Phenylessigsäure-nitril, Phenylacetonitril, Phenacetonitril, Benzylcyanid $C_8H_7N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CN$ (H 441; E I 176). *B.* Beim Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von Phenylpropiolsäureamid mit Natriumhypochlorit-Lösung auf dem Wasserbad (RINKES, *R.* **39**, 706). Beim Erwärmen von Phenylpropiolsäure-chloramid mit Barytwasser und Destillieren des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf (RI., *R.* **39**, 707). Beim Behandeln von Phenylpropiolsäure-amidoxim mit Jod und Sodalösung (ROBIN, *A. ch.* [9] **16**, 111). Bei der spontanen Zersetzung von Phenylpropiolsäure-azid (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] **112**, 317, 326). Durch Verdampfen von Benzylamin-formiat und Leiten der Dämpfe über Silicagel bei 430—450° (I. G. Farbenind., D.R.P. 482943; *C.* **1929** II, 3186; *Frdl.* **16**, 699).

Darstellung aus Benzylchlorid und Natriumcyanid in Wasser bei 110—115°: GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2069; in siedendem wäßrigem Alkohol: LEONARD, *Am. Soc.* **47**, 1775;

aus Benzylchlorid und Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol: LESLIE, TURNER, *Soc.* **1929**, 1516. Reinigung durch aufeinanderfolgendes Waschen mit 50%iger Schwefelsäure, Natriumdicarbonat-Lösung, Natriumchlorid-Lösung und Destillieren unter vermindertem Druck: JOHNSON, *Org. Synth.* **16** [1936], 89.

Physikalische Eigenschaften.

F: —26° (FRICKE, RÖBKE, *Z. anorg. Ch.* **170**, 34). E: —23,8° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 392; *C.* **1923** III, 1137). Kp_{760}: 233,9 ± 0,2° (TI.), 233,5° (GRIMM, PATRICK, *Am. Soc.* **45**, 2799). Zur Viscosität vgl. VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 16. Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1186. Raman-Spektrum: PETRIKALN, *Ph. Ch.* [B] **3**, 362; PE., HOCHBERG, *Ph. Ch.* [B] **4**, 301; vgl. a. DADIEU, KOHLRAUSCH, *B.* **63** [1930], 259. Fluorescenz von flüssigem Benzylcyanid bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2002. Dielektr.-Konst. bei 18°: 15 (KOCH, *Soc.* **1928**, 279), bei 27°: 18,7; beim Siedepunkt: 8,5 (GRIMM, PATRICK). Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: KOCH, *Soc.* **1928**, 272.

Löslichkeit in Petroläther (Kp: 42—62° und 80—100°): PRINS, *R.* **42**, 26. Lösungsvermögen für Silbernitrat bei 18°: KOCH, *Soc.* **1928**, 279. Thermische Analyse des binären Systems mit Berylliumchlorid s. bei der Verbindung $2C_8H_7N + BeCl_2$ (S. 304). Einfluß einer dünnen Wandschicht von Benzylcyanid auf die Ausflußzeit von Wasser aus Capillaren: TRAUBE, WHANG, *Ph. Ch.* **138**, 110. Elektrische Leitfähigkeit von Silbernitrat in Benzylcyanid bei 25°: KOCH, *Soc.* **1928**, 279. Elektromotorische Kraft der Kette Silber/Silbernitrat in Wasser/Silbernitrat in Benzylcyanid/Silber: KOCH, *Soc.* **1928**, 274.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Benzylcyanid gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **173**, 320). Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxyd- oder Platin-Anoden in 1n-Schwefelsäure Benzaldehyd und Benzoesäure (FICHTER, GRISARD, *Helv.* **4**, 939). Reduktion zu Äthylbenzol, β-Phenäthylamin und Di-β-phenäthyl-amin (E I 177) erfolgt auch beim Leiten von Benzylcyanid und Wasserstoff über Platinoxyd-Bimsstein bei 200° und ca. 220 mm Druck (GRIGNARD, ESCOURROU, FARGIER, *Bl.* [4] **49** [1931], 523; vgl. G., E., *C. r.* **180**, 1884; E., *Bl.* [4] **45**, 738; vgl. a. MIGNONAC, *A. ch.* [11] **2** [1934], 243). Benzylcyanid gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und Chlorwasserstoff oder konz. Schwefelsäure in Eisessig β-Phenäthylamin (ROSENMUND, PFANKUCH, *B.* **56**, 2260), in Gegenwart von Platinoxyd in Acetanhydrid Acetyl-β-phenäthylamin (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3057). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in wäßr. Alkohol + Essigester bei Zimmertemperatur bildet sich Di-β-phenäthyl-amin neben wenig β-Phenäthylamin und anderen Produkten; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phenylhydrazin überwiegt die Bildung von β-Phenäthylamin (RUPE, GLENZ, *Helv.* **5**, 940; RUPE, HODEL, *Helv.* **6**, 875, 877). Die Hydrierung von Benzylcyanid in Gegenwart von Nickel bei 110—130° und 20 Atm. Druck ergibt je nach der Art des Lösungsmittels und der Konzentration der Lösung wechselnde Mengen β-Phenäthylamin und Di-β-phenäthyl-amin; in Cyclohexanol-Lösung erhält man daneben noch Cyclohexyl-β-phenäthyl-amin; in benzylalkoholischer Lösung entstehen nur β-Phenäthylamin und Benzyl-β-phenäthyl-amin (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1990, 1997. Benzylcyanid liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Verseifung des Reaktionsprodukts mit warmem Wasser Phenylacetaldehyd (STEPHEN, *Soc.* **127**, 1877).

Beim Leiten eines chlorhaltigen Luftstroms durch Benzylcyanid bei 55—60° unter starker Belichtung erhält man Phenylchloracetonitril (CHRZASZCZEWSKA, POPIEL, *Roczniki Chem.* **7**, 75; *C.* **1927** II, 415). Benzylcyanid liefert beim Kochen mit Sulfurylchlorid Phenyldichloracetonitril (DURRANS, *Soc.* **121**, 46). Zur Nitrierung (H 442) vgl. noch BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* **1928**, 431.

Beim Leiten von Benzylcyanid-Dampf und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° entsteht Phenylessigsäure (MAILHE, *C. r.* **171**, 247; *Bl.* [4] **27**, 755). Gleichgewicht und Geschwindigkeit der zu Phenylthioacetamid führenden Reaktion mit Schwefelwasserstoff (vgl. H 442) in Gegenwart von Ammoniak, Dimethylamin, Natrium- und Kaliumhydrosulfid in Alkohol bei 70°: KINDLER, *A.* **431**, 203; **452**, 118; *Ar.* **1929**, 547. Beim Kochen von Benzylcyanid mit Silbernitrat bildet sich Silbercyanid (KOCH, *Soc.* **1928**, 273). Die Mononatriumverbindung des Benzylcyanids (S. 304) entsteht beim Behandeln von Benzylcyanid mit Natrium in Äther in Stickstoff-Atmosphäre; analog verhält sich Kalium (RISING, ZEE, *Am. Soc.* **50**, 1704; RI., MUSKAT, LOWE, *Am. Soc.* **51**, 262; RI., BRAUN, *Am. Soc.* **52** [1930], 1071; UPSON, MAXWELL, PARMELEE, *Am. Soc.* **52**, 1973). Beim Behandeln mit Natrium in flüssigem Ammoniak entsteht viel Natriumcyanid (DAINS, BREWSTER, *Am. Soc.* **42**, 1578). Benzylcyanid liefert beim Kochen mit wasserfreiem Hydrazin 4-Amino-3.5-dibenzyl-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3813) (E. MÜLLER, HERRDEGEN, *J. pr.* [2] **102**, 139).

Beim Erhitzen von Benzylcyanid mit 4-Nitro-1-azido-benzol in Natriummethylat-Lösung entsteht 1-[4-Nitro-phenyl]-5-amino-4-phenyl-1.2.3-triazol (Syst. Nr. 3876) (DIMROTH, MICHAELIS, *A.* **459**, 44). Benzylcyanid gibt mit Resorcin in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid

in Äther 2.4-Dioxy-desoxybenzoin-imid-hydrochlorid (CHAPMAN, STEPHEN, *Soc.* **123**, 406; KLARMANN, *Am. Soc.* **48**, 793; URUSHIBARA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 118; *C.* **1928** II, 1880). Liefert beim Erhitzen mit Paraldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 190° ein im Hochvakuum destillierbares öliges Produkt (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 189). Benzylcyanid gibt mit 3-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 130—140° 3-Nitro-α-phenyl-zimtsäure-nitril (vgl. die Reaktion mit Benzaldehyd, H 443) und reagiert analog mit 4-Nitro-benzaldehyd, aber nicht mit 2-Nitro-benzaldehyd und 2.4-Dinitro-benzaldehyd (BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] **109**, 375). Liefert bei der Umsetzung mit Benzylidenacetophenon in Natrium-methylat-Lösung je nach den Reaktionsbedingungen α.β-Diphenyl-γ-benzoyl-buttersäure-nitril (F: 118° und 109°) (Syst. Nr. 1303) oder 2.3.4-Triphenyl-1.5-dibenzoyl-3-cyan-pentan (Syst. Nr. 1330) (KOHLER, ALLEN, *Am. Soc.* **46**, 1526; vgl. UPSON, MAXWELL, PARMELEE, *Am. Soc.* **52** [1930], 1972, 1975; AVERY, JORGENSEN, *Am. Soc.* **52**, 3631). Beim Behandeln des Mono-natriumsalzes mit Phenyl-benzoyl-acetylen in Benzol bildet sich β-[α-Cyan-benzyl]-chalkon (Syst. Nr. 1304) (KOHLER, BARRETT, *Am. Soc.* **46**, 751). Benzylcyanid reagiert mit Salicyl-aldehyd in Gegenwart von Piperidin auf dem Wasserbad unter Bildung von 3-Phenyl-cumarin (BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] **109**, 375).

Die Mononatriumverbindung gibt bei der Umsetzung mit α-Brom-propionsäure-äthylester und Homologen in Äther und nachfolgenden Verseifung mit konz. Salzsäure im Rohr bei 135° α-Methyl-α'-phenyl-bernsteinsäure und Homologe (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* **44**, 182, 183). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die Mononatriumverbindung erhielten RUPE, GISIGER (*Helv.* 8, 349) entgegen der Angabe von BODROUX (*C. r.* **152**, 1594; *Bl.* [4] **9**, 726; E I 177) hauptsächlich eine Verbindung $C_{15}H_{11}ON$ (Krystalle aus Alkohol oder Benzol; F: 140°) und nur wenig ms-Cyan-desoxybenzoin. Die von AVERY, McDOLE (*Am. Soc.* **30**, 598; H 443) aus Benzyl-cyanid, Zimtsäureäthylester und Natriummethylat bei 140° erhaltene Verbindung $C_{26}H_{21}O_3N$ ist nicht ganz einheitlicher 1.2.6-Triphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester $C_{27}H_{23}O_3N$ gewesen (AVERY, *Am. Soc.* **50**, 2514, 2518). Benzylcyanid-natrium kondensiert sich mit Diäthylcarbonat in Äther zu Phenylcyanessigsäure-äthylester (NELSON, CRETCHER, *Am. Soc.* **50**, 2760). Benzylcyanid liefert mit Isovaleraldehydcyanhydrin in Natriummethylat-Lösung α-Isobutyl-α'-phenyl-bernsteinsäure-dinitril (Syst. Nr. 983) (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* **44**, 182).

Gibt bei kurzem Kochen mit 2-Acetamino-benzaldehyd und Natriumäthylat-Lösung 2-Amino-3-phenyl-chinolin (H **22**, 466) (PSCHORR, *B.* **31** [1898], 1293); analog erhält man beim Erwärmen mit 2-Amino-3-methoxy-benzaldehyd und alkoh. Natronlauge 2-Amino-8-methoxy-3-phenyl-chinolin (Syst. Nr. 3425) (TRÖGER, GERÖ, *J. pr.* [2] **113**, 298). Die bei der Einw. von Zinkdiäthyl (H 444) entstehende, als 2.4.6-Tribenzyl-1.3.5-triazin aufgefaßte Verbindung wird von RONDOU (*Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 239; *C.* **1923** I, 88) als 4.6-Diamino-3.5-diphenyl-2-benzyl-pyridin (Syst. Nr. 3414) formuliert; das bei der gleichen Reaktion erhaltene Benzacin $C_{32}H_{27}ON_3$ (H 445) ist wahrscheinlich nicht ganz einheitliches Phenylacetamid gewesen (R.). Benzylcyanid gibt bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid in Äther β-Imino-α.γ-diphenyl-butyronitril, geringere Mengen 4.6-Diamino-3.5-diphenyl-2-benzyl-pyridin, wenig Methylbenzylketon und andere Produkte (R., *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 231; *C.* **1923** I, 87). Die beiden erstgenannten Verbindungen erhielt BARY (*Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 401; *C.* **1923** III, 123) auch bei der Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (vgl. E I 177) neben geringeren Mengen Desoxybenzoin.

Verhalten im Organismus von Kaninchen und Hunden nach subcutaner Injektion: ADELINE, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **70**, 466. Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 389.

Gibt mit Pikrinsäure in alkal. Lösung eine (nicht spezifische) rote Färbung (WEISE, TROPP, *H.* **178**, 135).

Metallverbindungen des Benzylcyanids.

Mononatriumverbindung NaC_8H_6N (E I 177, Z. 18 v. o.). Zur Konstitution vgl. UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* **44**, 186; RISING, ZEE, *Am. Soc.* **50**, 1699. *B.* Beim Behandeln von Benzyl-cyanid mit Natrium in Äther in Stickstoff-Atmosphäre (R., ZEE, *Am. Soc.* **50**, 1704; vgl. a. R., BRAUN, *Am. Soc.* **52** [1930], 1070, 1072; UPSON, MAXWELL, PARMELEE, *Am. Soc.* **52**, 1973) oder mit Natriumamid in Äther (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **150** [1910], 531; *Bl.* [4] 7 [1910], 666; U., TH., *Am. Soc.* **44**, 182). Gelb. Krystallisiert aus Äther beim Abkühlen auf —80° (R., BR.). Leicht löslich in Äther und Benzylcyanid, unlöslich in Ligroin (R., BR.). Oxydiert sich an der Luft unter starker Wärmeentwicklung (UP., TH.; vgl. a. R., BR.). Gibt mit etwas mehr als der berechneten Menge verd. Schwefelsäure Benzylcyanid und Toluol (R., BR.); beim Behandeln mit 50%iger Schwefelsäure erhält man Blausäure und Benzylalkohol (R., ZEE). Weitere Reaktionen s. S. 303—304 sowie E I 177. — Dinatriumverbindung s. E I 177, Z. 19 v. o. — Monokaliumverbindung KC_8H_6N. *B.* Bei der Einw. von Kalium auf Benzylcyanid in Äther in Stickstoff-Atmosphäre (RISING, MUSKAT, LOWE, *Am. Soc.* **51**, 263). Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Ist gegen Wasser und Säuren sehr empfindlich (RI., MU., LO.).

$2C_8H_7N + BeCl_2$. Nadeln. F: 151,5° (FRICKE, RÖBKE, *Z. anorg. Ch.* **170**, 34). Leicht löslich in absol. Alkohol, Äther und Benzylcyanid, schwer in Benzol und Benzin (F., RODE, *Z. anorg. Ch.* **152**, 353). Leicht löslich in Wasser unter Wärmeentwicklung (F., Ro.). Gibt mit

Benzylcyanid ein bei —31° schmelzendes, 97,9 Gew.-% Benzylcyanid enthaltendes Eutektikum (F., Rö.). Zersetzt sich an feuchter Luft unter Entwicklung von Chlorwasserstoff (F., Ro.).

Phenylessigsäure-amidin, Phenacetamidin $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (H 445; E I 177). *B.* Das Benzolsulfonat (Syst. Nr. 1520) entsteht neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Dibenzylketoxim-benzolsulfonat mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak (NEBER, UBER, *A.* **467**, 56, 68). Das Hydrojodid bildet sich bei der Reduktion von 3-Benzyl-1.2.4-oxdiazolon-(5) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, *G.* **53**, 822). — Schmilzt unscharf bei 106—108° (N., U.). — Carbonat $C_8H_{10}N_2 + H_2CO_3$. Krystallpulver. F: 110—111° (Zers.) (P., Z.-L.). — Pikrat $C_8H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 224° (Zers.) (P., Z.-L.). — Acetat. F: 196—197° (P., Z.-L.).

N.N-Dimethyl-phenacetamidin $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot N(CH_3)_2$ (H 445). *B.* Aus Dimethylcyanamid und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (VUYLSTEKE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 539; *C.* **1927** I, 888). — Gibt beim Kochen mit 20%iger Natronlauge Phenylessigsäure und Dimethylamin.

N-Chlor-phenacetamidin $C_8H_9N_2Cl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot NHCl$ bzw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(NH_2):NCl$. *B.* Beim Behandeln von Phenacetamidin-hydrochlorid mit Natriumhypochlorit-Lösung (ROBIN, *C. r.* **177**, 1306). — F: 72°. — Reagiert nicht mit Acetanhydrid in Benzol.

Phenylacethydroxamsäure, N-Phenacetyl-hydroxylamin $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bzw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH):N\cdot OH$ (H 446; E I 178). *B.* Beim Behandeln von Phenylbrenztraubensäure mit p-Toluolsulfhydroxamsäure in alkoh. Kalilauge (SCHEUING, HENSLE, *A.* **440**, 87). — F: 145° (SCH., H.). — Liefert beim Behandeln mit Bromwasser Phenylessigsäure (DE PAOLINI, *G.* **56**, 758; **62** [1932], 1053).

Phenylessigsäure-amidoxim, Phenacetamidoxim $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bzw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(NH_2):N\cdot OH$ (H 446). Liefert beim Behandeln mit Benzolsulfochlorid in Wasser und nachfolgenden Kochen mit Natriumazid in 50%igem Alkohol 1-Benzyl-5-amino-1.2.3.4-tetrazol (Syst. Nr. 4110) (KNOLL & Co., D.R.P. 540409; *Frdl.* **17**, 2609; vgl. C. H. BOEHRINGER Sohn, E. P. 285080; *C.* **1929** II, 488).

Phenylessigsäure-hydrazid, Phenacetylhydrazin $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ (H 446). Geht bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad in N.N'-Diphenacetyl-hydrazin über (KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* **218**, 49).

Phenylessigsäure-äthylidenhydrazid, Acetaldehyd-phenacetylhydrazon $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetaldehyd und Phenylessigsäure-hydrazid in wäßr. Lösung (KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* **218**, 51). — Nadeln (durch Sublimation). F: 145—146°. Sublimiert bei ca. 118°. — Spaltet beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid in wäßr. Lösung quantitativ Acetaldehyd ab.

N.N'-Diphenacetyl-hydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH—]_2$ (H 447). *B.* Bei längerem Erwärmen von Phenylessigsäure-hydrazid auf dem Wasserbad (KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* **218**, 49). — F: 236—237°.

Brenztraubensäure-phenacetylhydrazon $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenztraubensäure und Phenylessigsäure-hydrazid in nicht zu verdünnter wäßriger Lösung (KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* **218**, 50). — Krystalle. F: 170—172°. Bei Zimmertemperatur schwer löslich in Äther (0,011 g in 10 cm^3) und in Benzol, leicht in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Essigester und Eisessig. — Geht beim Sublimieren oder bei längerem Erwärmen mit Chloroform in N.N'-Diphenacetyl-hydrazin über. Gibt beim Behandeln mit 4-Nitro-phenylhydrazin in verd. Alkohol Brenztraubensäure-[4-nitro-phenylhydrazon]; reagiert analog mit Phenylhydrazin. [MATERNE]

Substitutionsprodukte der Phenylessigsäure.

2-Chlor-phenylessigsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 447; E I 178). *B.* Bei der Hydrierung von Acetyl-2-chlor-dl-mandelsäure bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Tetralin (ROSENMUND, SCHINDLER, *Ar.* **1928**, 283). — F: 95—96° (AUSTIN, JOHNSON, *Am. Soc.* **54** [1932], 657), 94° (BETTI, MANZONI, *R. A. L.* [6] **22**, 284; *C.* **1936** I, 3665). Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569. — Nach oraler Verabreichung an Menschen oder Hunde findet sich im Harn etwas 2-Chlor-phenacetursäure (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **58**, 220; ROSE, SH., *J. biol. Chem.* **68**, 570); im Organismus des Kaninchens erfolgt keine Veränderung (ROSE, SH.).

Chlorid $C_8H_6OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus 2-Chlor-phenylessigsäure und Phosphorpentachlorid (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **58**, 221). — Kp_{12}: 119—121°.

2-Chlor-phenacetaminoessigsäure, 2-Chlor-phenacetursäure $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-phenylessigsäure-chlorid und Glykokoll in verd. Natronlauge (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 58, 221). Geringe Mengen finden sich im Harn von Menschen und Hunden nach oraler Verabreichung von 2-Chlor-phenylessigsäure (C., SH., *J. biol. Chem.* 58, 220; ROSE, SH., *J. biol. Chem.* 68, 570). — Nadeln (aus Wasser). F: 134—135° (C., SH.). Leicht löslich in Aceton und Alkohol, ziemlich schwer in Chloroform und Essigester, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther (C., SH.). Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: R., SH.

3-Chlor-phenylessigsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-phenylessigsäure nach SANDMEYER (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 508). — Nach Verabreichung an Menschen, Hunde oder Kaninchen erscheinen im Harn beträchtliche Mengen 3-Chlor-phenacetursäure.

Chlorid $C_8H_6OCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von 3-Chlor-phenylessigsäure mit Thionylchlorid (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 509). — Kp_{16}: 52°.

3-Chlor-phenacetaminoessigsäure, 3-Chlor-phenacetursäure $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Chlor-phenylessigsäure-chlorid und Glykokoll in verd. Natronlauge (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 509). Erscheint im Harn von Menschen, Hunden und Kaninchen nach Eingabe von 3-Chlor-phenylessigsäure (M., C., SH., *J. biol. Chem.* 68, 508). — Nadeln (aus Wasser). F: 144—145°. Löslich in Methanol, Alkohol und Essigester, unlöslich in Chloroform und Benzol und in kaltem Wasser.

4-Chlor-phenylessigsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 448; E I 178). Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 68, 569. — Das Kaliumsalz liefert mit 2-Nitro-benzaldehyd in Acetanhydrid auf dem Wasserbad 2-Nitro-α-[4-chlor-phenyl]-cis-zimtsäure und 2-Nitro-α-[4-chlor-phenyl]-trans-zimtsäure (NYLÉN, *B.* 53, 159). — Wird im Organismus von Menschen und Hunden in 4-Chlor-phenacetursäure umgewandelt; bleibt im Kaninchenorganismus unverändert (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 62, 217; R., SH., *J. biol. Chem.* 68, 570).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 448; E I 178). F: 34° (KINDLER, *A.* 452, 109). — Geschwindigkeit der Verseifung durch ca. 0,02 n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* 452, 109; *Ar.* 1929, 544.

4-Chlor-phenacetaminoessigsäure, 4-Chlor-phenacetursäure $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 178). *B.* Findet sich im Harn von Menschen und Hunden nach Verabreichung von 4-Chlor-phenylessigsäure (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 62, 218; ROSE, SH., *J. biol. Chem.* 68, 570). — Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: R., SH., *J. biol. Chem.* 68, 570.

4-Chlor-phenylessigsäure-nitril, 4-Chlor-benzylcyanid $C_8H_6NCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CN$ (H 448). Gibt mit Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung bei 60° und 1,75 Atm. [4-Chlor-phenyl]-thioacetamid; Geschwindigkeit dieser Reaktion: KINDLER, *A.* 450, 10; 452, 118. — Geht im Hundeorganismus nach subcutaner Injektion in 4-Chlor-benzoesäure über (ADELINE, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* 70, 463). Giftwirkung auf Kaninchen: A., C., SH.

Phenylchloressigsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Phenylchloressigsäure, l(+)-Phenylchloressigsäure*** $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2H$ (H 448; E I 179). Zur Konfiguration vgl. FREUDENBERG, TODD, SEIDLER, *A.* 501 [1933], 208. — *B.* Schwach rechtsdrehende Phenylchloressigsäuren erhält man bei 1-stdg. Erhitzen von dl-Phenylchloressigsäure mit der gleichen Gewichtsmenge l-Borneol auf 150° (McKENZIE, SMITH, *B.* 58, 905) oder beim Erhitzen mit l-Menthol auf 150° (McK., SM., *Soc.* 123, 1975).

[l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{25}O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Entsteht bei der Spaltung von [dl-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol; [l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester ist in Alkohol schwerer löslich als der diastereoisomere Ester (McKENZIE, SMITH, *Soc.* 123, 1970). Durch Veresterung von l(+)-Phenylchloressigsäure mit l-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (McK., SM., *Soc.* 123, 1970). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 56—57°. $[\alpha]_D^{14,5}$: +5,7°; $[\alpha]_{546,1}^{14,5}$: +8,0° (Alkohol; c = 4,4) (McK., SM., *Soc.* 123, 1971). — Die Drehung wird durch 4-stdg. Erhitzen auf 150° oder durch 2-stdg. Erhitzen mit Thionylchlorid nicht verändert (McK., SM., *Soc.* 123, 1973, 1977). Wird durch sehr geringe Mengen Kaliumhydroxyd in Alkohol in ein Gemisch aus [d(—)-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester und geringeren Mengen [l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester übergeführt (McK., SM., *Soc.* 125, 1592). Bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur erhält man schwach linksdrehende Säuregemische (McK., SM., *Soc.* 123, 1974).

[l(+)-Phenylchloressigsäure]-d-bornylester $C_{18}H_{23}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Neben [d(—)-Phenylchloressigsäure]-d-bornylester beim Erhitzen von dl-Phenylchloressigsäure mit überschüssigem d-Borneol in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf 100° (McKenzie, Smith, *B.* **58**, 903). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97,5—98,5°. $[\alpha]_D^{14,5}$: +99,1° (Alkohol; c = 1,2). — Wird in alkoh. Lösung bei Einw. von sehr wenig Kaliumhydroxyd im Säureanteil weitgehend racemisiert; Geschwindigkeit dieser Reaktion: McK., Sm., *B.* **58**, 904. Liefert bei der Hydrolyse mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge schwach linksdrehende Phenylchloressigsäure. Gibt mit der gleichen Gewichtsmenge [d(—)-Phenylchloressigsäure]-d-bornylester in Äther kein partielles Racemat (McK., Sm., *B.* **58**, 907).

[l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-bornylester $C_{18}H_{23}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Neben [d(—)-Phenylchloressigsäure]-l-bornylester beim Erhitzen von dl-Phenylchloressigsäure mit überschüssigem l-Borneol in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf 100° (McKenzie, Smith, *B.* **58**, 901). — Nadeln (aus Alkohol). F: 53—54°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{12}$: +38,6°; $[\alpha]_{546,1}^{12}$: +45,8° (Alkohol; c = 1,4). — Bei der partiellen katalytischen Racemisierung mit Kaliumhydroxyd in Alkohol entsteht ein Überschuß von [d(—)-Phenylchloressigsäure]-l-bornylester.

b) ***Linksdrehende Phenylchloressigsäure, d(—)-Phenylchloressigsäure*** $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ (H 449; E I 179). Zur Konfiguration vgl. Freudenberg, Todd, Seidler, *A.* **501** [1933], 208. — *B.* Schwach linksdrehende Phenylchloressigsäuren erhält man bei 1-stdg. Erhitzen von dl-Phenylchloressigsäure mit d-Borneol auf 150° (McKenzie, Smith, *B.* **58**, 905) sowie beim Erhitzen von [dl-Mandelsäure]-l-menthylester mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad oder mit Phosphorpentachlorid auf 100—140° und Verseifen der Reaktionsprodukte mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (Shimomura, Cohen, *Soc.* **119**, 1821). — Geschwindigkeit der Umwandlung in aktive Mandelsäuren durch 0,2n-Natronlauge bei 25°: Ward, *Soc.* **1926**, 1188.

[d(—)-Phenylchloressigsäure]-methylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 180). *B.* Entsteht in schwach racemisierter Form aus l(+)-Mandelsäuremethylester und Phosphoroxychlorid in Pyridin erst in der Kälte, dann bei Zimmertemperatur (Wagner-Jauregg, *Helv.* **12**, 63). — $Kp_{15,5-16}$: 130—131° (korr.). — Wird bei 65° durch Calciumchlorid in Methanol racemisiert (W.-J., *M.* **53/54**, 808).

[d(—)-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{25}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* s. bei [l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester (S. 306). Entsteht ferner durch Veresterung von d(—)-Phenylchloressigsäure mit l-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (McKenzie, Smith, *Soc.* **123**, 1970). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 44,5—45,5°. $[\alpha]_D^{15}$: —150,1°; $[\alpha]_{546,1}^{15}$: —179,8° (Alkohol; c = 4,1). Ist in Alkohol leichter löslich als [l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester. — Wird im Säureanteil durch 4-stdg. Erhitzen auf 150° etwas (McK., Sm., *Soc.* **123**, 1973), durch Behandeln mit Spuren Kaliumhydroxyd in Alkohol zum größten Teil racemisiert (McK., Sm., *Soc.* **125**, 1592). Bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge erhält man schwach linksdrehende Säuregemische (McK., Sm., *Soc.* **123**, 1974).

[d(—)-Phenylchloressigsäure]-d-bornylester $C_{18}H_{23}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* s. o. bei [l(+)-Phenylchloressigsäure]-d-bornylester. — Nadeln (aus Alkohol). F: 53—54° (McKenzie, Smith, *B.* **58**, 904). $[\alpha]_{546,1}^{14}$: —44,8° (Alkohol; c = 1,8). — Wird in alkoh. Lösung durch Spuren Kaliumhydroxyd im Säureanteil größtenteils racemisiert; Geschwindigkeit dieser Reaktion: McK., Sm. Liefert mit der gleichen Gewichtsmenge [l(+)-Phenylchloressigsäure]-d-bornylester in Äther kein partielles Racemat.

[d(—)-Phenylchloressigsäure]-l-bornylester $C_{18}H_{23}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* s. o. bei [l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-bornylester. — Nadeln (aus Alkohol). F: 97,5—98,5° (McKenzie, Smith, *B.* **58**, 901). $[\alpha]_D^{15}$: —98,7°; $[\alpha]_{546,1}^{15}$: —116,3° (Alkohol; c = 1,3); $[\alpha]_D^{15}$: —102,6°; $[\alpha]_{546,1}^{15}$: —120,9° (Benzol; c = 2,2). Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Toluol, schwerer in Petroläther, sehr schwer in Alkohol. — Wird in alkoh. Lösung durch Spuren Kaliumhydroxyd im Säureanteil größtenteils racemisiert; Geschwindigkeit dieser Reaktion: McK., Sm. Bei partieller und vollständiger Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur erhält man schwach rechtsdrehende Phenylchloressigsäure und geringe Mengen Mandelsäure (McK., Sm., *B.* **58**, 901, 902).

c) ***Inakt. Phenylchloressigsäure, dl-Phenylchloressigsäure*** $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ (H 449; E I 180). Liefert in alkal. Lösung beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel Phenylessigsäure; Geschwindigkeit dieser Reaktion: Kelber, *B.* **54**, 2257. Zur Kinetik der Verseifung zu Mandelsäure in 0,2n-Natronlauge bei 25° vgl. noch Ward, *Soc.* **1926**, 1188. Bei längerer Einw. von Na_2SO_3 auf das Natriumsalz der Phenylchloressigsäure entstehen etwa äquimolekulare Mengen Mandelsäure und Phenylessigsäure-α-sulfonsäure; bei Anwendung der Ammoniumsalze gehen ca. 60% in Mandelsäure, ca. 35% in die Sulfonsäure

über (BRUST, *R.* 47, 157). Beim Erhitzen mit 1 Tl. l-Menthol oder l-Borneol auf 150° erhält man schwach rechtsdrehende Säuren (MCKENZIE, SMITH, *Soc.* 123, 1975; *B.* 58, 905); bei analoger Reaktion mit d-Borneol bildet sich eine schwach linksdrehende Säure (MCK., SM., *B.* 58, 905). Mit überschüssigem l-Borneol und Chlorwasserstoff bei 100° erhält man [l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-bornylester und [d(—)-Phenylchloressigsäure]-l-bornylester (MCK., SM., *B.* 58, 901).

dl-Phenylchloressigsäure-methylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 450). *B.* Aus dl-Mandelsäuremethylester beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid in Pyridin erst in der Kälte, dann bei Zimmertemperatur (WAGNER-JAUREGG, *Helv.* 12, 63). — Kp_{13-15}: 129—130° (W.-J.); Kp_2: 93—94° (WILLSTÄTTER, MEMMEN, *H.* 138, 253). — Liefert beim Erhitzen mit l-Menthol in Gegenwart von wenig Natrium auf 80—90° unter 10—30 mm Druck [dl-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 121, 885). — Spaltung durch verschiedene Fermente: WI., M., *H.* 138, 251; WI., HAUROWITZ, M., *H.* 140, 222; WI., KUMAGAWA, *H.* 146, 152, 157; WI., BAMANN, WALDSCHMIDT-GRASER, *H.* 173, 164.

dl-Phenylchloressigsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 450; E I 180). $Kp_{0,5}$: 82—84° (WILLSTÄTTER, BAMANN, WALDSCHMIDT-GRASER, *H.* 173, 159); Kp_2: 108—109° (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 1613). — Über das Verhalten bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) in Gegenwart von Acetanhydrid vgl. FL., H., *Soc.* 1928, 1614. — Spaltung durch Fermente: WI., B., WA.-GR., *H.* 173, 162, 166, 168.

[dl-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{25}O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (E I 180). *B.* Durch Lösen von gleichen Teilen [d(—)-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester und [l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester in wasserfreiem Äther (MCKENZIE, SMITH, *Soc.* 123, 1971). Aus 1 Tl. dl-Phenylchloressigsäure und 3 Tln. l-Menthol durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Schmelze und Erhitzen auf dem Wasserbad (MCK., SM., *Soc.* 123, 1970). Aus dl-Phenylchloracetylchlorid und l-Menthol bei 110—115° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 119, 1818; MCK., SM., *Soc.* 123, 1972). Beim Erhitzen von dl-Phenylchloressigsäure-methylester mit l-Menthol in Gegenwart von wenig Natrium unter 10—30 mm Druck auf 80—90° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 121, 885). — F: 28—29°; $[\alpha]_D^{16}$: —72,2°; $[\alpha]_{546,1}^{16}$: —85,9° (Alkohol; c = 4) (MCK., SM., *Soc.* 123, 1971); $[\alpha]_D^{17,5}$: —72,8° (Alkohol; c = 2,3) (MCK., SM., *B.* 58, 906). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser (SH., C., *Soc.* 119, 1818).

Wird durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in die Diastereoisomeren gespalten (MCKENZIE, SMITH, *Soc.* 123, 1972). In alkoh. Lösung entsteht bei Einw. sehr geringer Mengen Kaliumhydroxyd ein Estergemisch, in dem [l(+)-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester überwiegt; Geschwindigkeit dieser Reaktion: MCK., SM., *B.* 58, 906. Bei der Verseifung mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge entsteht ein schwach linksdrehendes Säuregemisch (MCK., SM., *Soc.* 123, 1974). Durch Einw. von konzentriertem alkoholischem Ammoniak erst bei Zimmertemperatur, dann bei 90—100° entsteht [dl-α-Amino-phenylessigsäure]-l-menthylester (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 119, 1819).

dl-Phenylchloracetylchlorid $C_8H_6OCl_2 = C_6H_5\cdot CHCl\cdot COCl$ (H 450; E I 180). Liefert bei Einw. von d-Bornylamin in Chloroform Phenylchloressigsäure-d-bornylamid vom Schmelzpunkt 193° und 135° (Syst. Nr. 1595); reagiert analog mit l-Menthylamin unter Bildung von Phenylchloressigsäure-l-menthylamid vom Schmelzpunkt 174—175° und 113° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 119, 1823).

dl-Phenylchloracetamid $C_8H_8ONCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO\cdot NH_2$ (H 450). *B.* Durch Einw. von überschüssigem Thionylchlorid auf dl-Mandelsäureamid bei Zimmertemperatur (BERGMANN, MICKELEY, *H.* 140, 143). — F: 122°.

dl-Phenylchloracetonitril, α-Chlor-benzylcyanid $C_8H_6NCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CN$ (H 450). *B.* Beim Einleiten eines chlorhaltigen Luftstroms in Benzylcyanid bei 55—60° unter starker Belichtung (CHRZASZCZEWSKA, POPIEL, *Roczniki Chem.* 7, 75; *C.* 1927 II, 415). Durch Einw. von Thionylchlorid auf Benzaldehyd-cyanhydrin in Äther (INGHAM, *Soc.* 1927, 695). — Grünlichgelbe Flüssigkeit. $Kp_{ca.180}$: 170° (I.); Kp_{20}: 128—133° (KRETOW, PANTSCHENKO, Ж. 61, 1980; *C.* 1930 I, 3551); Kp_5: 103—103,4° (CHRZ., PO.). D_4^{18}: 1,1737; n_α^{18}: 1,5295; n_D^{18}: 1,5341; n_β^{18}: 1,5459 (CHRZ., PO.). — Gibt beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,52) bei —10° eine rote Färbung, die beim Umschütteln verschwindet; das Gemisch der entstandenen Mononitro-Derivate besteht aus etwa gleichen Mengen m-Derivat und o+p-Derivat (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 2231, 2238, 2240). Liefert beim Behandeln mit Natriumhydrosulfid in wäßr. Alkohol α-Mercapto-benzylcyanid (Syst. Nr. 1071) (KR., PA., Ж. 61, 1980). Beim Erwärmen mit Natriumsulfidhydrat in Alkohol bis zum beginnenden Sieden entstehen α.α'-Dicyan-dibenzylsulfid (Syst. Nr. 1071), α-Mercapto-benzylcyanid und α.α'-Dicyan-stilben (KR., PA.). — Greift die Haut und die Schleimhäute an und wirkt stark tränenreizend (CHRZ., PO.; I.).

Phenyldichloressigsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 450). Verhalten bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) und Acetanhydrid: FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 1613.

Phenyldichloracetamid $C_8H_7ONCl_2 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 450). *B.* Beim Erhitzen von Phenylchlornitroacetamid in Tetrachloräthan auf 140° (VAN PESKI, *R.* **41**, 696). — F: 111° bis 111,5° (korr.). — Liefert beim Erwärmen mit Wasser Phenylglyoxylsäure.

Phenyldichloracetonitril, α.α-Dichlor-benzylcyanid $C_8H_5NCl_2 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CN$ (H 450). *B.* Beim Kochen von Benzylcyanid mit überschüssigem Sulfurylchlorid (DURRANS, *Soc.* **121**, 46). — Kp_{20}: 115°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Natronlauge oder beim Erhitzen mit 75%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad Benzoesäure. — Reizt zu Tränen.

4-Brom-phenylessigsäure $C_8H_7O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 451). *B.* Aus 4-Amino-phenylessigsäure nach SANDMEYER (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **62**, 221). — F: 116° (C., SH.). Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569. — Wird nach Verabreichung an Menschen oder Hunde als 4-Brom-phenacetursäure im Harn ausgeschieden; bleibt im Kaninchenorganismus unverändert (C., SH., *J. biol. Chem.* **62**, 221; R., SH., *J. biol. Chem.* **68**, 570).

Chlorid $C_8H_6OClBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid auf 4-Brom-phenylessigsäure (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **62**, 222). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp_3: 118° (C., SH.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4-Brom-phenacetaminoessigsäure, 4-Brom-phenacetursäure $C_{10}H_{10}O_3NBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von 4-Brom-phenylessigsäure-chlorid auf Glykokoll in alkal. Lösung (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **62**, 223). Durch Verseifung des Äthylesters mit warmer 10%iger Natronlauge (C., SH.). Findet sich im Harn von Menschen und Hunden nach Verabreichung von 4-Brom-phenylessigsäure (C., SH., *J. biol. Chem.* **62**, 221; ROSE, SH., *J. biol. Chem.* **68**, 570). — Krystalle (aus Wasser). F: 160—161° (C., SH.). Leicht löslich in Essigester, Alkohol, Petroläther und in heißem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol (C., SH.). Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: R., SH. — Silbersalz $AgC_{10}H_9O_3NBr$. Krystalle (aus Wasser) (C., SH., *J. biol. Chem.* **62**, 225).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_3NBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-phenylessigsäure-chlorid mit Glykokolläthylester-hydrochlorid in Benzol (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **62**, 224). Aus dem Silbersalz der Säure durch Erwärmen mit Äthyljodid in wenig Alkohol (C., SH.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 106°. Unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol.

Nitril $C_{10}H_9ON_2Br = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von 4-Brom-phenylessigsäure-chlorid in Benzol auf Aminoacetonitril in Natronlauge unter Kühlung (CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **62**, 224). — Prismen (aus Wasser). F: 137°. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Petroläther, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester.

Phenylbromessigsäure $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Phenylbromessigsäure, l(+)-Phenylbromessigsäure*** $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 452). Zur Konfiguration vgl. a. FREUDENBERG, TODD, SEIDLER, *A.* **501** [1933], 208.

[l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{25}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (vgl. E I 182). *B.* Neben [d(—)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester aus [dl-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (MCKENZIE, SMITH, *Soc.* **125**, 1588). Aus d(—)-Phenylbromessigsäure (s. u.) und l-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (MCK., SM., *Soc.* **125**, 1589). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78—79°. In Alkohol schwerer löslich als [d(—)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester; leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{18}$: +9,4°; $[\alpha]_{546,1}^{18}$: +13,2° (Alkohol; c = 2,8). — Beim Kochen mit alkoh. Salzsäure erhält man ein Gemisch aus d(—)- und l(+)-Phenylbromessigsäure, in dem d(—)-Phenylbromessigsäure überwiegt (MCK., SM., *Soc.* **125**, 1584, 1589). Wird durch kleine Mengen Kaliumhydroxyd in Alkohol im Säureanteil katalytisch racemisiert (MCK., SM., *Soc.* **125**, 1586, 1590). Bei partieller oder vollständiger Verseifung mit alkoh. Kalilauge entstehen schwach linksdrehende oder inaktive, in der Hauptsache Mandelsäure enthaltende Säuregemische (MCK., SM., *Soc.* **125**, 1585, 1589).

[l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-bornylester $C_{18}H_{23}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* s. bei [d(—)-Phenylbromessigsäure]-l-bornylester. — Wurde nicht optisch rein erhalten (MCKENZIE, SMITH, *B.* **58**, 905). Schmilzt bei 54—60°; $[\alpha]_D$: +37,3° (Alkohol; c = 1,45).

b) ***Linksdrehende Phenylbromessigsäure, d(—)-Phenylbromessigsäure*** $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (E I 181). Zur Konfiguration vgl. a. FREUDENBERG, TODD, SEIDLER, *A.* **501** [1933], 208. — $[\alpha]_D^{14}$: —147,7° (Benzol; c = 2) (MCKENZIE, SMITH, *Soc.* **125**, 1588); $[\alpha]_D^{20}$: —104,6° (Äther; c = 3) (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 358); $[\alpha]_{546,1}^{17}$: —177° (Benzol) (WARD, *Soc.* **1926**, 1193). — Geschwindigkeit der Reaktion mit

Wasser (E I 181) bei 25°: Ward. Liefert bei der Einw. von Kaliumhydrosulfid-Lösung erst bei 0°, später auf dem Wasserbad rechtsdrehende α-Mercapto-phenylessigsäure und rechtsdrehende Dibenzylsulfid-α.α'-dicarbonsäure (?) (Syst. Nr. 1071) (L., M., M., *J. biol. Chem.* **75**, 359). Das Ammoniumsalz gibt bei der Umsetzung mit Ammoniumsulfit ca. 60 Mol-% rechtsdrehende α-Sulfo-phenylessigsäure (in teilweise racemisierter Form) und ca. 40 Mol-% nicht näher charakterisierte Mandelsäure (Brust, *R.* **47**, 166). Bei der Veresterung mit l-Menthol auf dem Wasserbad entsteht bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Hauptsache [d(—)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester, bei Gegenwart von Chlorwasserstoff [l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester (McK., Sm.). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^8$: —102,6° (Wasser; c = 4) (L., M., M.).

[d(—)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{25}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* s. bei [l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester. Entsteht ferner neben geringeren Mengen [l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester beim Erhitzen von d(—)-Phenylbromessigsäure mit l-Menthol in Gegenwart von Schwefelsäure auf dem Wasserbad (McKenzie, Smith, *Soc.* **125**, 1589). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 40—41° (McK., Sm., *Soc.* **125**, 1588). Leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: —146,1°; $[\alpha]_{546,1}^{15}$: —172,8° (Alkohol; c = 3,7); $[\alpha]_D^{17}$: —139,8°; $[\alpha]_{546,1}^{17}$: —166,9° (Benzol; c = 3,3). — Wird durch geringe Mengen Kaliumhydroxyd in Alkohol im Säureanteil größtenteils racemisiert (McK., Sm., *Soc.* **125**, 1591).

[d(—)-Phenylbromessigsäure]-l-bornylester $C_{18}H_{23}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Neben [l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-bornylester beim Erhitzen von dl-Phenylbromessigsäure mit überschüssigem l-Borneol auf 150° in Gegenwart von Chlorwasserstoff; ist in Alkohol schwerer löslich als [l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-bornylester (McKenzie, Smith, *B.* **58**, 905). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91,5—92,5°. $[\alpha]_D^{18,5}$: —95,8°; $[\alpha]_{546,1}^{18,5}$: —113,7° (Alkohol; c = 1,3); $[\alpha]_D^{14}$: —101,1°; $[\alpha]_{546,1}^{14}$: —122,3° (Benzol; c = 2,8). — Wird in alkoh. Lösung in Gegenwart einer Spur Kaliumhydroxyd im Säureanteil teilweise racemisiert; Geschwindigkeit dieser Reaktion: McK., Sm. Bei der Verseifung mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge entsteht ein inakt. Gemisch von Phenylbromessigsäure und Mandelsäure.

c) ***Inaktive Phenylbromessigsäure, dl-Phenylbromessigsäure*** $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 452; E I 181). Liefert beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in verd. Kalilauge Phenylessigsäure; Geschwindigkeit dieser Reaktion: Kelber, *B.* **54**, 2257. Über Umwandlung in dl-Mandelsäure beim Bestrahlen wäßrig-alkoholischer Lösungen der Säure und des Kaliumsalzes mit ultraviolettem Licht vgl. Jaeger, *Soc.* **119**, 2074; J., Berger, *R.* **41**, 79. Zur Geschwindigkeit der Reaktion mit Wasser (E I 181) bei 25° vgl. Ward, *Soc.* **1926**, 1192. Bei der Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Ammoniumsulfit in Wasser gehen ca. 70% in Phenylessigsäure-α-sulfonsäure über; der Rest wird zu Mandelsäure hydrolysiert; die Einw. von Ammoniumdisulfit gibt Mandelsäure in über 90%iger Ausbeute (Brust, *R.* **47**, 156, 157). Beim Erhitzen mit überschüssigem l-Borneol auf 100° in Gegenwart von Chlorwasserstoff entsteht ein Gemisch von [d(—)-Phenylbromessigsäure]-l-bornylester und [l(+)-Phenylbromessigsäure]-l-bornylester (McKenzie, Smith, *B.* **58**, 905).

dl-Phenylbromessigsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 452; E I 182). *B.* Aus Phenylketen-diäthylacetal (E II 7, 272) und Brom in Schwefelkohlenstoff (Staudinger, Rathsam, *Helv.* **5**, 653). — Kp_{12}: 150—151° (St., R.). — Gibt beim Behandeln mit Natriumamid in Äther in der Kälte Diphenylmaleinsäure-diäthylester und geringere Mengen Diphenylmaleinsäure und α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-diäthylester (F: 141°) (Ramart-Lucas, Hoch, *A. ch.* [10] **13** [1930], 395). Bei der Kondensation mit Paraformaldehyd in Gegenwart von Zink in siedendem Benzol entsteht Tropasäureäthylester (Chambon, *C. r.* **186**, 1630; *Bl.* [4] **45**, 526, 527). Liefert beim Behandeln mit Aceton-thiosemicarbazon und Natriumäthylat-Lösung erst bei 0°, zuletzt auf dem Wasserbad, 4-Oxo-2-isopropylidenhydrazono-5-phenyl-thiazolidin (Wilson, Burns, *Soc.* **123**, 803).

[dl-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{25}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (vgl. E I 182). *B.* Beim Erhitzen von dl-Phenylbromessigsäure mit 3 Tln. l-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf 100° (McKenzie, Smith, *Soc.* **125**, 1587). Aus dl-Phenylbromessigsäure-bromid durch Erhitzen mit l-Menthol anfangs auf 100—110°, zuletzt auf 150° (Shimomura, Cohen, *Soc.* **119**, 1820). — Wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in die l-Menthylester der optisch-aktiven Säuren zerlegt (McK., Sm., *Soc.* **125**, 1587). Liefert bei längerer Einw. von konzentriertem alkoholischem Ammoniak, zuletzt bei 80—90°, [dl-Phenylaminoessigsäure]-l-menthylester (Sh., C., *Soc.* **119**, 1820).

Inakt. Phenylbromacetylchlorid $C_8H_6OClBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COCl$ (H 453). *B.* Aus Phenylacetylchlorid und Brom bei 120—125° (Fourneau, Nicolitch, *Bl.* [4] **43**, 1239).

Inakt. Phenylbromacetylbromid $C_8H_6OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COBr$ (H 453; E I 182). *B.* Wurde einmal aus Phenylacetylchlorid und Brom bei 120—125° erhalten (Fourneau, Nicolitch, *Bl.* [4] **43**, 1239). — Kp_{28}: 150°.

Inakt. Phenylbromacetamid $C_8H_8ONBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$ (H 453; E I 182). F: 146° (Fourneau, Nicolitch, *Bl.* [4] **43**, 1251).

Inakt. Phenylbromacetonitril, α-Brom-benzylcyanid, Camite, „CA" $C_8H_6NBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CN$ (H 453; E I 182). *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in Benzylcyanid bei 100° bis 105° unter starker Belichtung (STEINKOPF, MIEG, HEROLD, *B.* **53**, 1146). — Krystalline Masse (aus verd. Alkohol). F: 25,4° (NEKRASSOW, *J. pr.* [2] **119**, 108). Kp_{12}: 132—134° (ST., M., H.); Kp_{15}: 137—139° (NE.); Kp_{158}: 198° (HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 336; *C.* **1926** II, 2544). — Liefert beim Behandeln mit Natriumhydrosulfid in wäßr. Alkohol α.α'-Dicyan-dibenzylsulfid, α-Mercapto-benzylcyanid und wenig höherschmelzendes α.α'-Dicyan-stilben (KRETOW, PANTSCHENKO, Ж. **61**, 1981, 1982, 1989; *C.* **1930** I, 3551). Beim Kochen mit Schwefelammonium-Lösung entsteht höherschmelzendes α.α'-Dicyan-stilben; mit Natriumsulfid in Alkohol erhält man α-Mercapto-benzylcyanid, α.α'-Dicyan-dibenzyl-sulfid und höherschmelzendes α.α'-Dicyan-stilben (K., P.). Gibt beim Erwärmen mit Natriumthiosulfat in wäßr. Alkohol auf dem Wasserbad α-Mercapto-benzylcyanid (K., P., Ж. **61**, 1988, 1990; *C.* **1930** I, 3551). Bei der Umsetzung mit Ammoniumrhodanid in Alkohol entsteht α-Rhodan-benzylcyanid (K., P.). — Zum Verhalten als Kampfstoff vgl. M. SARTORI, Die Chemie der Kampfstoffe, 2. Aufl. [Braunschweig 1940], S. 206; A. M. PRENTISS, Chemicals in War [New York und London 1937], S. 140; vgl. a. die weitere im Artikel β.β'-Dichlor-diäthylsulfid (E II **1**, 348) zitierte Buchliteratur.

2.4.6-Tribrom-phenylessigsäure $C_8H_5O_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hydrolyse von 2.4.6-Tribrom-benzylcyanid mit alkoh. Kalilauge im Rohr bei 150° (HENRAUT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 137; *C.* **1924** II, 1342). — F: 157—158°.

$CH_2 \cdot CO_2H$; Br, Br, Br (Benzolring)

Chlorid $C_8H_4OClBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Phosphorpentachlorid (HENRAUT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 138; *C.* **1924** II, 1342). — Löst sich nur langsam in Sodalösung.

Amid $C_8H_6ONBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-phenylessigsäurechlorid und wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei gelindem Erwärmen (HENRAUT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 138; *C.* **1924** II, 1342). — F: 162—163°.

Nitril, 2.4.6-Tribrom-benzylcyanid $C_8H_4NBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* In mäßiger Ausbeute durch Erwärmen von 2.4.6-Tribrom-benzylchlorid mit überschüssigem Kaliumcyanid in absol. Alkohol oder Alkohol + Benzol (HENRAUT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 136; *C.* **1924** II, 1342). — Braun. F: 138—139°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2-Nitro-phenylessigsäure $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 454; E I 182). Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel oder besser in Gegenwart von Palladium in Barytwasser 2-Amino-phenylessigsäure (TANAKA, *Ch. Z.* 48, 26; *C.* **1924** I, 1878). Bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat (vgl. E I 182) in heißem Barytwasser erhält man das Bariumsalz der 2-Amino-phenylessigsäure, das mit der berechneten Menge Schwefelsäure freie 2-Amino-phenylessigsäure, mit überschüssiger Schwefelsäure Oxindol liefert; als Nebenprodukt tritt etwas o.o'-Azoxyphenylessigsäure auf (NEBER, *B.* **55**, 834). Bei der Kondensation mit 2-Nitro-benzaldehyd und Acetanhydrid (vgl. H 454) erhielt KISHI (*J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 532, S. 44; *C.* **1926** II, 1418) β-Oxy-α.β-bis-[2-nitro-phenyl]-propionsäure (Syst. Nr. 1089). — Wird im Organismus des Menschen und des Hundes (SCHEMPP, *H.* **117**, 43) und im Organismus des Kaninchens (ROSE, SHERWIN) nicht verändert.

H 454, Z. 4 v. u. statt „Syst. No. 3240" lies „H **21**, *206".*

Methylamid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Methyl-[2-nitro-benzyl]-ketoxim-O-benzolsulfonat (Syst. Nr. 1520) beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (NEBER, HARTUNG, RUOPP, *B.* **58**, 1244). Beim Erwärmen von 2-Nitro-phenylessigsäure mit Thionylchlorid auf 40—45° und nachfolgenden Behandeln mit Methylamin in Äther (N., H., R.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°.

2-Nitro-phenylacetonitril, 2-Nitro-benzylcyanid $C_8H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 455; E I 182). Zur Bildung durch Nitrierung von Benzylcyanid vgl. BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* **1928**, 431. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester + wäßr. Alkohol 2-Amino-benzylcyanid (RUPE, VOGLER, *Helv.* 8, 833). Liefert bei der Einw. von wasserfreiem Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther Indol (STEPHEN, *Soc.* **127**, 1876). — Wird nach subcutaner Injektion im Organismus des Kaninchens teilweise unter Bildung von Phenolen und Schwefelsäureestern oxydiert; im Organismus des Hundes bildet sich 2-Nitro-benzoesäure (ADELINE, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **70**, 465). Wirkt sehr schwach giftig (A., C., SH.).

3-Nitro-phenylessigsäure $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 455). *B.* Durch Hydrolyse des Nitrils mit Salzsäure (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 504). —

Krystalle (aus Wasser). F: 122°. — Wird im Organismus des Menschen und des Kaninchens nicht verändert, im Organismus des Hundes weitgehend in 3-Nitro-phenacetursäure übergeführt.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. darüber BAKER, INGOLD, *Soc.* **1927**, 834; MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 504.

Chlorid, 3-Nitro-phenacetylchlorid $C_8H_6O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Thionylchlorid (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 504). — Gelbe Krystalle. F: 77°. Kp_7: 66°. — Zersetzt sich bei höherer Temperatur.

3-Nitro-phenacetaminoessigsäure, 3-Nitro-phenacetursäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 3-Nitro-phenacetylchlorid in Chloroform mit Glykokoll in wäßr. Natronlauge (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 505). Findet sich im Harn von Hunden nach Verabreichung von 3-nitro-phenylessigsaurem Natrium (M., C., SH., *J. biol. Chem.* **68**, 504). — Krystalle (aus Wasser). F: 176°. Löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther und Aceton.

3-Nitro-phenylacetonitril, 3-Nitro-benzylcyanid $C_8H_6O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$ (H 455; E I 183). Zur Darstellung durch Nitrierung von Benzylcyanid (H 455) vgl. BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* **1928**, 431. — F: 63° (MUENZEN, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 504). Kp_3: ca. 180° (B., Coo., I.); Kp_{13}: 175—180° (M., CE., SH.). — Die von OPOLSKI, KOWALSKI, PILEWSKI (*B.* **49**, 2280; E I 183) beschriebenen farbigen Salze konnten von LIFSCHITZ (*B.* **55**, 1632) nicht erhalten werden.

4-Nitro-phenylessigsäure $C_8H_7O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 455; E I 183). *B.* Findet sich im Harn von Menschen, Kaninchen und Hunden nach Verabreichung von 4-Nitro-phenylacetaldehyd (SHERWIN, HYNES, *J. biol. Chem.* **47**, 299). — *Darst.* Durch Kochen von 4-Nitro-benzylcyanid mit 70%iger Schwefelsäure (ROBERTSON, STIEGLITZ, *Am. Soc.* **43**, 180; FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] **43**, 1248). — Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569. Scheinbares Reduktionspotential bei verschiedenem p_H: CONANT, LUTZ, *Am. Soc.* **46**, 1261. — Liefert beim Behandeln mit Dimethylamin und Formaldehyd in wäßr. Lösung β-Dimethylamino-α-[4-nitro-phenyl]-propionsäure; reagiert analog mit Piperidin und Formaldehyd unter Bildung von β-Piperidino-α-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (MANNICH, STEIN, *B.* **58**, 2659, 2660). Analog der Reaktion mit Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin (E I 183) verlaufen auch die Umsetzungen mit Anisaldehyd (PFEIFFER, EISTERT, *J. pr.* [2] **124**, 180) und mit 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd (KAUFFMANN, *B.* **54**, 801) in Gegenwart von Piperidin unter Bildung der entsprechenden Stilbenderivate. Beim Erhitzen mit 3-Nitro-benzaldehyd und Piperidin auf 100° entsteht niedrigerschmelzendes 3.4'-Dinitro-stilben (CULLINANE, *Soc.* **123**, 2060); erhitzt man mit 3-Nitro-benzaldehyd und Piperidin auf 110—150°, so erhält man höherschmelzendes 3.4'-Dinitro-stilben, α-[3-Nitro-phenyl]-β-[4-nitro-phenyl]-äthylalkohol, die Piperidinsalze der cis- und trans-3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure und etwas 4-Nitro-toluol; bei Erhöhung der Temperatur auf 160° nimmt die Bildung von 4-Nitro-toluol auf Kosten des 3.4'-Dinitro-stilbens zu (HARRISON, WOOD, *Soc.* **1926**, 580). — Wird im Organismus von Menschen, Hunden und Kaninchen nicht verändert (ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 568).

Ammoniumsalz $NH_4C_8H_6O_4N$. Bei 20° lösen 100 g Wasser 7,41 g, 100 g Methanol 15,41 g, 100 g Alkohol 1,82 g (MCMASTER, PRATTE, *Am. Soc.* **45**, 3000).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 456; E I 183). Zur Bildung durch Nitrierung von Phenylessigsäure-äthylester (H 456) vgl. BAKER, INGOLD, *Soc.* **1927**, 834. — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* **452**, 109; *Ar.* **1929**, 544.

Chlorid, 4-Nitro-phenacetylchlorid $C_8H_6O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot COCl$ (E I 183). *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäure und Thionylchlorid (FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] **43**, 1249). — Läßt sich nicht ohne Zersetzung destillieren. — Gibt beim Erwärmen mit Brom auf dem Wasserbad und Behandeln des entstandenen Chlorids mit konz. Ammoniak [4-Nitro-phenyl]-bromacetamid (S. 314).

Amid, 4-Nitro-phenylacetamid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 456). Krystalle (aus Alkohol). F: 191° (GUPTA, *Soc.* **119**, 302).

4-Nitro-phenylessigsäure-dimethylamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$ (H 456). *B.* Aus 4-Nitro-phenacetylchlorid und Dimethylamin in Benzol (KINDLER, *A.* **431**, 226). — F: 91°. — Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol auf 80° N.N-Dimethyl-4-nitro-phenylthioacetamid (S. 317) (K., *A.* **431**, 227; D.R.P. 385376; *C.* **1924** I, 2633; *Frdl.* **14**, 371).

Äthyliden-bis-[4-nitro-phenylacetamid] $C_{18}H_{18}O_6N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 4-Nitro-phenylacetamid mit Acetaldehyd und etwas konz. Salzsäure (GUPTA, *Soc.* **119**, 302). — Krystalle (aus Alkohol). F: 250°. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei 2-stdg. Kochen mit verd. Salzsäure 4-Nitro-phenylessigsäure.

[4-Nitro-phenacetyl]-harnstoff $C_9H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 183). Krystalle (aus Eisessig oder Isoamylalkohol). F: 237—239° (RISING, *Am. Soc.* **42**, 133).

4-Nitro-phenacetursäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 456; E I 183). Zur Bildung durch Nitrierung von Phenacetursäure vgl. CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **62**, 227. — F: 169—170°.

4-Nitro-phenylacetonitril, 4-Nitro-benzylcyanid $C_8H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 456; E I 183). *B.* Durch Kochen von 4-Nitro-phenylcyanessigsäure-äthylester mit verd. Salzsäure (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* **1927**, 48). — Zur Darstellung durch Nitrierung von Benzylcyanid (H 456; E I 183) vgl. BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* **1928**, 431; FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] **43**, 1248. — F: 112° (F., N.). Kp_{12}: 195—197° (v. BRAUN, BLESSING, *B.* **56**, 2155). Absorptionsspektrum in alkoh. Kalilauge: MOIR, *Soc.* **125**, 1549.

Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von wenigen Prozent Nickel-Kieselgur-Katalysator (BLESSING, Priv.-Mitt.) in Tetralin bei 120° und ca. 20 Atm. Druck 4-Amino-benzylcyanid, bei Temperatursteigerung auf 130° 4-Amino-β-phenäthylamin und Bis-[4-amino-β-phenäthyl]-amin (v. BRAUN, BLESSING, *B.* **56**, 2156). Beim Schütteln mit Wasserstoff und sehr viel Nickel in Essigester + verd. Alkohol bei Raumtemperatur entsteht 4-Amino-β-phenäthylamin (RUPE, VOGLER, *Helv.* **8**, 834). Geschmolzenes 4-Nitro-benzylcyanid liefert bei längerem Einleiten von Chlor bei 120° im Tageslicht α.α-Dichlor-4-nitro-benzylcyanid (NEKRASSOW, SSOKOLOW, *B.* **62**, 465; Ж. **61**, 901). Beim Erhitzen mit Brom auf 100—110° entsteht [4-Nitro-phenyl]-brom-acetonitril; im Kohlendioxydstrom bei 140—150° bildet sich 4.4'-Dinitro-α.α'-dicyan-stilben (Syst. Nr. 994) (BAKER, INGOLD, *Soc.* **1929**, 445). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung zu α-[4-Nitro-phenyl]-cis-zimtsäure-nitril (s. S. 483) (REMSE, *B.* **23** [1890], 3134); bei der analogen Umsetzung mit 3-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin oder Natriumäthylat bildet sich außer 4.3'-Dinitro-α-cyan-stilben (R.) auch 4.3'-Dinitro-α'-oxy-α-cyan-dibenzyl (HARRISON, WOOD, *Soc.* **1926**, 1197). Kondensiert sich mit Benzylidenacetophenon in heißer methylalkoholischer Alkalilauge unter Bildung von höherschmelzendem und geringeren Mengen niedrigerschmelzendem β-Phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-γ-benzoyl-butyronitril (ALLEN, *Am. Soc.* **47**, 1734); reagiert analog mit 4-Methoxy-ω-benzyliden-acetophenon in Gegenwart von wenig Natriummethylat (A., *Am. Soc.* **49**, 1114). Beim Kochen mit 1 Mol Oxalsäurediäthylester und Natriumäthylat-Lösung bildet sich [4-Nitro-phenyl]-cyanbrenztraubensäure-äthylester (?) (Syst. Nr. 1337) (GAULT, WEICK, *Bl.* [4] **31**, 1021).

Wird im Organismus des Hundes teilweise in 4-Nitro-benzoesäure umgewandelt (ADELINE, CERECEDO, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **70**, 464).

Phenylnitroessigsäure-äthylester bzw. **Phenylisonitroessigsäure-äthylester** $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(:NO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 457). Zur Bildung nach WISLICENUS, ENDRES (H 457) vgl. BAKER, *Soc.* **1929**, 2260. — Nitrierung: B., *Soc.* **1929**, 2259, 2262. — Lithiumsalz $LiC_{10}H_{10}O_4N + C_2H_5 \cdot OH$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Gibt bei 150° Alkohol ab und schmilzt dann bei 200° (B., *Soc.* **1929**, 2261). — Über das bei der Bildung aus Phenylessigsäure-äthylester und Äthylnitrat intermediär entstehende Natriumsalz vgl. B., *Soc.* **1929**, 2261.

Phenylnitroacetamid bzw. **Phenylisonitroacetamid** $C_8H_8O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(:NO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 457). *B.* Phenylnitroacetamid entsteht beim Ansäuern einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit verd. Schwefelsäure (VAN PESKI, *R.* **41**, 691). Zur Bildung des Natriumsalzes aus Phenylnitroacetonitril und Wasserstoffperoxyd (H 457) vgl. VAN P., *R.* **41**, 690. — Nadeln (aus Benzol oder Chloroform). F: 82,5—83° (korr.). In der Kälte leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Äthylacetat, schwerer in Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. — Läßt sich mehrere Wochen unverändert aufbewahren. Liefert beim Erhitzen auf 100° Phenylglyoxylsäure, Phenylglyoxylsäureamid, Benzamid, eine Verbindung $C_{16}H_{14}O_3N_2$ (s. u.) und andere Produkte. Beim Erhitzen mit Wasser entstehen Phenylglyoxylsäure, Phenylglyoxylsäureamid, niedrigerschmelzendes α-Oximino-phenylessigsäure-amid (Syst. Nr. 1289) und Benzoesäure. Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung des Natriumsalzes unter Kühlung bildet sich Phenylchlornitroacetamid. Beim Behandeln des Silbersalzes mit Jod erhält man Phenyljodnitroacetamid. Das Natriumsalz gibt mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Kühlung niedrigerschmelzendes α-Oximino-phenylessigsäure-amid und Phenylglyoxylsäure-amid. — Natriumsalz. Gelbliches Krystallpulver (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Hellgelbes Pulver. Bräunt sich am Licht.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_3N_2$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Benzol). F: 158—160° (korr.) (VAN PESKI, *R.* **41**, 694). — Liefert beim Erwärmen mit Alkalilauge Phenylglyoxylsäure und Ammoniak.

Phenylnitroacetonitril, α-Nitro-benzylcyanid, Phenylcyannitromethan bzw. **Phenylisonitroacetonitril, Phenylcyanisonitromethan** $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CN$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(:NO_2H) \cdot CN$ (H 457; E I 184). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von „β-Phenyl-

glyoximperoxyd" (Syst. Nr. 4492) mit Natronlauge (PONZIO, AVOGADRO, *G.* **57**, 126). — Beim Erhitzen von α-Nitro-benzylcyanid oder dessen Ammoniumsalz oder Kaliumsalz mit Kaliumpermanganat-Lösung erhält man wechselnde Mengen Benzoesäure und 4(?)-Nitro-benzoesäure (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 463, 465, 479, 480). Nitrierung: FL., H., *Soc.* **1928**, 466; BAKER, *Soc.* **1929**, 2264. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure tritt eine blaue Färbung auf, die über Purpur und Grün in Braun übergeht; aus dem Reaktionsgemisch läßt sich Benzoesäure isolieren (FL., H., *Soc.* **1928**, 462, 483). — $NaC_8H_5O_2N_2$. Blättchen (PONZIO, AVOGADRO, *G.* **57**, 126).

Phenylchlornitroacetamid $C_8H_7O_3N_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von Natrium-phenylisonitroacetamid unter Kühlung (VAN PESKI, *R.* **41**, 688, 691). — Prismen (aus Benzol). Schmilzt je nach Art des Erhitzens zwischen 107° und 115° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton und Äthylacetat, schwer in kaltem Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff und in heißem Wasser und Ligroin. Leicht löslich in Alkalilaugen. — Liefert beim Erhitzen auf 140° Benzoesäure, Benzoylchlorid, Phenylglyoxylsäure, Benzoylcyanid und andere Produkte (VAN P., *R.* **41**, 695). Beim Erhitzen mit Tetrachloräthan auf 140° erhält man Phenyldichloracetamid (VAN P., *R.* **41**, 697). Bei der Einw. von Kalilauge entsteht Phenylchlornitromethan (VAN P., *R.* **41**, 698).

[4-Nitro-phenyl]-dichloressigsäure $C_8H_5O_4NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Nitrils (s. u.) mit konz. Salzsäure und Äther (NEKRASSOW, SSOKOLOW, *B.* **62**, 465; *Ж.* **61**, 901). — Prismen (aus Benzol). F: 171—172° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, schwerer in Wasser, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Nitril, α.α-Dichlor-4-nitro-benzylcyanid $C_8H_4O_2N_2Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot CN$. *B.* Durch längeres Einleiten von Chlor in geschmolzenes 4-Nitro-benzylcyanid bei 120° im Tageslicht (NEKRASSOW, SSOKOLOW, *B.* **62**, 464; *Ж.* **61**, 899, 901). — Gelbliches Öl. $Kp_{0,6}$: 149—149,5°. D^{20}: 1,4465. n_D^{20}: 1,5710. Unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit heißer alkalischer Permanganat-Lösung sowie beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure 4-Nitro-benzoesäure. Liefert bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure und Äther [4-Nitro-phenyl]-dichloressigsäure.

[4-Nitro-phenyl]-bromacetamid $C_8H_7O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-phenacetylchlorid mit Brom auf dem Wasserbad und Behandeln des entstandenen Chlorids mit konz. Ammoniak (FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] **43**, 1249). — Krystalle (aus Benzol). F: 147—148°. Sehr schwer löslich in siedendem Benzol. — Beim Erwärmen mit arsanilsaurem Natrium in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad erhält man α.α'-Bis-[4-nitro-phenyl]-bernsteinsäure-diamid, während die Arsanilsäure praktisch unverändert bleibt.

[4-Nitro-phenyl]-bromacetonitril, α-Brom-4-nitro-benzylcyanid $C_8H_5O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-benzylcyanid mit Brom auf 100—110° (BAKER, INGOLD, *Soc.* **1929**, 446). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 96°.

[2-Brom-phenyl]-nitroacetamid bzw. **[2-Brom-phenyl]-isonitroacetamid** $C_8H_7O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ bzw. $C_6H_4Br \cdot C(:NO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 184). Zur Bildung aus [2-Brom-phenyl]-nitroacetonitril und Wasserstoffperoxyd vgl. VAN PESKI, *R.* **41**, 699. — Stäbchen (aus Chloroform). F: 125° (korr.).

[4-Brom-phenyl]-nitroacetamid bzw. **[4-Brom-phenyl]-isonitroacetamid** $C_8H_7O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ bzw. $C_6H_4Br \cdot C(:NO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von 30%igem Wasserstoffperoxyd auf die Kaliumverbindung des [4-Brom-phenyl]-nitroacetonitrils in konz. Natronlauge (VAN PESKI, *R.* **41**, 699). — Stäbchen (aus Chloroform). F: 101,5° (korr.).

Phenylbromnitroacetamid $C_8H_7O_3N_2Br = C_6H_5 \cdot CBr(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 459). Zur Bildung aus Phenylnitroacetamid und Brom vgl. VAN PESKI, *R.* **41**, 692. — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 108—116°. Leicht löslich in Alkalilaugen. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Benzoesäure, Phenylglyoxylsäure, Phenylglyoxylsäure-amid, Benzoylcyanid und andere Produkte (VAN P., *R.* **41**, 697). Gibt mit Jodwasserstoffsäure und konz. Natriumthiosulfat-Lösung in Äther Phenylnitroacetamid (VAN P., *R.* **41**, 693).

Phenylbromnitroacetonitril, Phenylbromcyannitromethan, α-Brom-α-nitro-benzylcyanid $C_8H_5O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot CBr(NO_2) \cdot CN$ (H 459). Zur Konstitution vgl. FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 466. — *B.* Aus Natrium-phenylisonitroacetonitril bei der Einw. von Brom in Äther (BAKER, INGOLD, *Soc.* **1929**, 436) oder von Brom oder Natriumhypobromit in Wasser bei 0° (FL., H., *Soc.* **1928**, 470). — Schwach gelbliche Flüssigkeit; nimmt auch bei längerem Aufbewahren an der Luft keinen scharfen Geruch an (B., I.). — Umlagerung in kernbromierte Produkte durch Aufbewahren in äther. Lösung: FL., H., *Soc.* **1928**, 476. Thermische Zersetzung unter verschiedenen Bedingungen (vgl. H 459): FL., H., *Soc.* **1928**, 462, 478; B., I., *Soc.* **1929**, 443. Über Oxydation mit Permanganat unter verschiedenen Bedingungen vgl. FL., H., *Soc.* **1928**, 463, 479. Liefert bei kurzer Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) [3-Nitro-phenyl]-

bromnitroacetonitril und nicht näher beschriebenes [2 (oder 4)-Nitro-phenyl]-bromnitroacetonitril und andere Produkte (FL., H., *Soc.* **1928**, 456, 472). Weitere Angaben über Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen: BAKER, INGOLD, *Soc.* **1926**, 2476; **1929**, 436; FL., H., *Soc.* **1928**, 456, 465, 470. Einw. von konz. Schwefelsäure: FL., H., *Soc.* **1928**, 462, 482. Phenylbromnitroacetonitril reagiert mit 10%igem wäßrigem Ammoniak unter heftiger Gasentwicklung (FL., H., *Soc.* **1928**, 477). Gibt bei wochenlanger Einw. von Trimethylbenzylammoniumpikrat und Salpetersäure 4-Nitro-benzoesäure und Trimethyl-[3-brom-benzyl]-ammoniumpikrat (B., I., *Soc.* **1929**, 438).

[4-Brom-phenyl]-bromnitroacetamid $C_8H_6O_3N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot CBr(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von [4-Brom-phenyl]-nitroacetamid mit Brom in einem Luftstrom (VAN PESKI, *R.* **41**, 700). — Prismen (aus Benzol). F: 111—113°.

Phenyljodnitroacetamid $C_8H_7O_3N_2I = C_6H_5 \cdot CI(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Phenylnitroacetamids beim Behandeln mit Jod in Äther (VAN PESKI, *R.* **41**, 693). — Gelbe Stäbchen. F: 97—100° (Zers.). Leicht löslich in Alkalilaugen. — Gibt beim Behandeln mit Alkalilauge bei Zimmertemperatur Benzonitril (VAN P., *R.* **41**, 689).

2.4-Dinitro-phenylessigsäure $C_8H_6O_6N_2$, s. nebenstehende Formel (H 459). Liefert bei der Einw. von Dimethylamin und Formaldehyd in wäßr. Lösung 1.3-Bis-dimethylamino-2-[2.4-dinitro-phenyl]-propan; reagiert analog mit Diäthylamin und Formaldehyd und mit Piperidin und Formaldehyd (MANNICH, STEIN, *B.* **58**, 2661). — Quecksilbersalz $Hg(C_8H_5O_6N_2)_2$. Gelblich. Zersetzt sich bei 180° unter Bildung von 2.4.2'.4'-Tetranitro-dibenzylquecksilber und Kohlendioxyd (KHARASCH, *Am. Soc.* **43**, 2241). Löst sich in Pyridin mit gelber Farbe; die Lösung wird beim Aufbewahren dunkler und scheidet beim Erwärmen Quecksilber ab. Färbt sich beim Behandeln mit Natronlauge dunkel.

$CH_2 \cdot CO_2H$, NO_2, NO_2 [Strukturformel]

Methylester $C_9H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 459). *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von 2.4-Dinitro-phenylessigsäure, ohne zu kühlen (LINDEMANN, CISSÉE, *A.* **469**, 51).

Nitril, 2.4-Dinitro-benzylcyanid $C_8H_5O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch 2—3-stdg. Kochen von 2.4-Dinitro-phenylcyanessigsäure-äthylester mit verd. Salzsäure (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* **1927**, 48). — Gelbe Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 89°. Die Lösung in heißem Wasser ist farblos und wird auf Zusatz von Alkali grün.

[2.4-Dinitro-phenyl]-chloracetamid $C_8H_6O_5N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CHCl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von [2.4-Dinitro-phenyl]-chlorcyanessigsäure-äthylester mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* **1928**, 1078). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Gibt mit alkoh. Natronlauge eine rötliche Färbung.

3.5-Dichlor-2.4-dinitro-phenylessigsäure $C_8H_4O_6N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel (H 459 als 3.5-Dichlor-2.4- oder 2.6-dinitro-phenylessigsäure bezeichnet). *B.* Beim Kochen von 3.5-Dichlor-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-dimethylester mit verd. Schwefelsäure (BORSCHE, TRAUTNER, *A.* **447**, 12). — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes. Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 140° 3.5-Dichlor-2.4-dinitro-toluol. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 140° entsteht 2.4-Dinitro-3.5-diamino-toluol.

$CH_2 \cdot CO_2H$, NO_2, Cl, Cl, NO_2 [Strukturformel]

Methylester $C_9H_6O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 87,5° (BORSCHE, TRAUTNER, *A.* **447**, 12).

[2.4-Dinitro-phenyl]-bromacetamid $C_8H_6O_5N_3Br = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog [2.4-Dinitro-phenyl]-chloracetamid (s. o.) (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* **1928**, 1079). — F: 160°. Gibt mit alkoh. Natronlauge eine tiefrote Färbung.

[3-Nitro-phenyl]-bromnitroacetonitril, [3-Nitro-phenyl]-bromcyannitromethan $C_8H_4O_4N_3Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr(NO_2) \cdot CN$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei kurzem Behandeln von Phenylbromnitroacetonitril mit Salpetersäure (D: 1,52) (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 472). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 70—70,5° (FL., H., *Soc.* **1928**, 476). — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes unter Bildung von 3-Nitro-benzoylcyanid und anderen Produkten (FL., H., *Soc.* **1928**, 479). Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 3-Nitro-benzoesäure (FL., H., *Soc.* **1928**, 479). Einw. von konz. Schwefelsäure: FL., H., *Soc.* **1928**, 482. Reagiert mit 10%igem wäßrigem Ammoniak unter Gasentwicklung (FL., H., *Soc.* **1928**, 477).

Schwefel- und Selen-analoga der Phenylessigsäure.

Phenylthioessigsäure $C_8H_8OS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot OH$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot SH$ (H 460). *B.* Aus dem O-Äthylester durch Einw. von alkoh. Kalilauge (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 76; *C.* **1927** I, 1301). — Gelbe Krystalle von charakteristischem Geruch. Unlöslich in Wasser. Leicht zersetzlich.

O-Methylester $C_9H_{10}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. Kp_{82-84}: 145—149° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 71, 72; *C.* **1927** I, 1301). D_4^{28}: 1,0551. Viscosität bei 28°: 1,9296 g/cm sec. n_D^{30}: 1,5612.

O-Äthylester $C_{10}H_{12}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf Phenacetiminoäthyläther in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 239; *C.* **1926** II, 1273). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{99}: 170°. D_4^{12}: 1,0142. Viscosität bei 12°: 1,9276 g/cm sec. n_D: 1,5393. — Gibt mit Isoamylamin in Äther N-Isoamyl-phenylthioacetamid (S., *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 309; *C.* **1928** I, 683).

O-Propylester $C_{11}H_{14}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{25}: 130° bis 133° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 72; *C.* **1927** I, 1301). D_4^{27}: 1,0139. Viscosität bei 27°: 2,7187 g/cm sec. n_D^{29}: 1,5104.

O-Isopropylester $C_{11}H_{14}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{50}: 140° bis 145° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 72; *C.* **1927** I, 1301). D_4^{22}: 1,0078. Viscosität bei 22°: 2,4672 g/cm sec. n_D^{25}: 1,5026.

O-Butylester $C_{12}H_{16}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{36}: 155° bis 160° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 72; *C.* **1927** I, 1301). D_4^{28}: 0,9930. Viscosität bei 28°: 2,9127 g/cm sec. n_D^{28}: 1,5138.

O-Isobutylester $C_{12}H_{16}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{25}: 138—143° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 72; *C.* **1927** I, 1301). D_4^{28}: 1,0010. Viscosität bei 28°: 2,7713 g/cm sec. n_D^{28}: 1,5065. — Gibt mit Isobutylamin in Äther N-Isobutyl-phenylthioacetamid (S., *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 309; *C.* **1928** I, 683).

O-Isoamylester $C_{13}H_{18}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot O\cdot C_5H_{11}$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{50}: 168—169° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 72; *C.* **1927** I, 1301). D_4^{23}: 0,9801. Viscosität bei 23°: 3,1369 g/cm sec. n_D^{25}: 1,4902. — Gibt mit Äthylamin in Äther N-Äthyl-phenylthioacetamid (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 308; *C.* **1928** I, 683).

O-Phenylester $C_{14}H_{12}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot O\cdot C_6H_5$. Viscose gelbe Flüssigkeit. Kp_{65}: 202—206° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 73; *C.* **1927** I, 1301).

O-Benzylester $C_{15}H_{14}OS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{26}: 180° bis 185° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 73; *C.* **1927** I, 1301). D_4^{26}: 1,0866. Viscosität bei 26°: 5,2005.

Bis-phenylacetyl-disulfid, Diphenacetyldisulfid $C_{16}H_{14}O_2S_2 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot S—]_2$ (H 460). *B.* Beim Behandeln von Phenacetylchlorid mit Hydrodisulfid und wasserfreiem Zinkchlorid bei Zimmertemperatur unter Feuchtigkeitsabschluß (BLOCH, BERGMANN, *B.* **58**, 969). Beim Behandeln von Diphenacetyltrisulfid (s. u.) mit Alkohol (BL., BE.). — Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in warmem Ligroin, Methanol und Alkohol, ziemlich schwer löslich in warmem Petroläther.

Bis-phenylacetyl-trisulfid, Diphenacetyltrisulfid $C_{16}H_{14}O_2S_3 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO)_2S_3$. *B.* Beim Behandeln von Phenacetylchlorid mit Hydrotrisulfid und wasserfreiem Zinkchlorid (BLOCH, BERGMANN, *B.* **58**, 968). — Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 85—86°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren. Geht beim Behandeln mit Alkohol in Diphenacetyldisulfid (s. o.) über. Liefert mit Phenylhydrazin Phenylessigsäure-phenylhydrazid.

Phenylthioacetamid $C_8H_9NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$ (H 460). *B.* Durch längeres Erwärmen von Benzylcyanid mit Kalium- oder Natriumhydrosulfid, Ammoniumhydrosulfid oder Dimethylammoniumhydrosulfid in Alkohol auf 70° (KINDLER, *A.* **431**, 202). Beim Erwärmen von Phenylacetamid mit Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol auf 70—80° (K., *A.* **431**, 209). — Schwer löslich in Petroläther (K., *A.* **431**, 205). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in Alkohol + Salzsäure bei 25—30° an einer Zinkkathode β-Phenäthylamin (K., *A.* **431**, 214). Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther β-Phenäthylamin und Di-β-phenäthylamin (K., *A.* **431**, 213; *B.* **57**, 775). Führt man die Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in Gegenwart von Äthylamin durch, so bildet sich Äthyl-β-phenäthylamin neben Spuren von Di-β-phenäthylamin; analog verläuft die Reaktion mit Dimethylamin (K., *A.* **431**, 216).

$2C_8H_9NS + HgCl_2$. Amorphes Pulver. F: 160° (Zers.) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 307; *C.* **1928** I, 1765). Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Ist beständig gegen Säuren; wird durch Alkalien leicht zersetzt unter Bildung von Phenylthioacetamid und Benzonitril.

N-Methyl-phenylthioacetamid $C_9H_{11}NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acetophenon mit Methylamin und Schwefel oder von Acetophenon-methylimid mit Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, *A.* **431**, 225; *Ar.* **1927**, 409; D.R.P. 405675; *C.* **1925** I, 1529; *Frdl.* **14**, 372). Aus N-Methyl-phenylacetamid durch Einw. von Phosphorpentasulfid und

Kaliumsulfid in Xylol, anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 70—80° (K., *A.* **431**, 209). — Tafeln (aus Äther). F: 62,5—63° (korr.) (K., *A.* **431**, 210). — Bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in konz. Salzsäure + Alkohol bei 30—40° entsteht N-Methyl-β-phenäthylamin (K., *A.* **431**, 220; *Ar.* **1927**, 410); geringe Mengen dieser Verbindung bilden sich auch bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (K., *B.* **57**, 775).

N.N-Dimethyl-phenylthioacetamid $C_{10}H_{13}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Acetophenon oder Phenylacetaldehyd mit Dimethylamin und Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, *A.* **431**, 224; *Ar.* **1927**, 408; D.R.P. 405675; *C.* **1925** I, 1529; *Frdl.* **14**, 372). Aus N.N-Dimethyl-phenylacetamid durch Einw. von Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 70—80° (K., *A.* **431**, 209). — Krystalle (aus Xylol). F: 80—81° (korr.) (K., *A.* **431**, 210). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in 50%iger Schwefelsäure bei 30—40° quantitativ N.N-Dimethyl-β-phenäthylamin (K., *A.* **431**, 219, 220; *Ar.* **1927**, 411).

N-Äthyl-phenylthioacetamid $C_{10}H_{13}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylamin auf Phenylthioessigsäure-O-isoamylester in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 308; *C.* **1928** I, 683). — Gelbe viscose Flüssigkeit.

N.N-Diäthyl-phenylthioacetamid $C_{12}H_{17}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Acetophenon mit Diäthylamin und Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, *A.* **431**, 225). — Kp_{12}: 184°.

N-Isobutyl-phenylthioacetamid $C_{12}H_{17}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylthioessigsäure-O-isobutylester und Isobutylamin in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 309; *C.* **1928** I, 683). — Gelbe, sehr viscose Flüssigkeit.

N-Isoamyl-phenylthioacetamid $C_{13}H_{19}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Phenylthioessigsäure-O-äthylester und Isoamylamin in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 309; *C.* **1928** I, 683). — Gelbe viscose Flüssigkeit.

4-Chlor-phenylthioacetamid $C_8H_8NClS = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-benzylcyanid durch Einw. von Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° und 1,75 Atm. (KINDLER, *A.* **452**, 118). — Gelbe Krystalle. F: 128—129° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

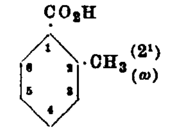
N.N-Dimethyl-4-nitro-phenylthioacetamid $C_{10}H_{12}O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäure-dimethylamid beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol auf 80° (KINDLER, *A.* **431**, 227; D.R.P. 385376; *C.* **1924** I, 2633; *Frdl.* **14**, 371). — Krystalle (aus Xylol oder Wasser). F: 131° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden in schwefelsaurer Lösung Dimethyl-[4-amino-β-phenäthyl]-amin (K., *A.* **431**, 227).

Phenyldithioessigsäure $C_8H_8S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS_2H$ (H 461). *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 82, 83; *C.* **1927** I, 1301). Über Bildung aus Phenylacetylchlorid und flüssigem Schwefelwasserstoff vgl. BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* **51**, 1455.

Äthylester $C_{10}H_{12}S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf Phenylisothioacetamid-S-äthyläther (H 461) in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 81; *C.* **1927** I, 1301). — Orangefarbene Flüssigkeit. Kp_{45}: 140—144°. D_4^{29}: 1,0462. Viscosität bei 29°: 2,9831 g/cmsec.

Phenylselenoacetamid $C_8H_9NSe = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CSe \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Selenwasserstoff auf Benzylcyanid in Natriumäthylat-Lösung bei —10° und nachfolgendes Erwärmen auf 80° (KINDLER, *A.* **431**, 206). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 92—92,5°. — Färbt sich beim Aufbewahren erst rot, dann schwarz. [JACOBSHAGEN]

3. ***2-Methyl-benzoesäure, o-Toluylsäure*** $C_8H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 462; E I 186). Die in der Formel angegebene Stellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von o-Toluylsäure abgeleiteten Namen gebraucht. — *B.* Entsteht aus o-Xylol beim Belichten an der Luft in Gegenwart von Anthrachinon (ECKERT, D.R.P. 383030; *Frdl.* **14**, 443), in geringer Menge auch beim Belichten in Gegenwart von Chlorpikrin (PIUTTI, BADOLATO, *R. A. L.* [5] **33** I, 478). In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von o-Xylol in 2n-Schwefelsäure an einer Bleidioxyd-Anode bei 90° (FICHTER, RINDERSPACHER, *Helv.* **10**, 40). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2-Methyl-benzylalkohol mit Schwefel in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 200—205° (SZPERL, *Roczniki Chem.* **6**, 731; *C.* **1927** I, 2985). — Darstellung durch Oxydation von o-Xylol mit



verd. Salpetersäure (H 462): ZAUGG, RAPALA, *Org. Synth.* **27** [1947], 84; durch Kochen von o-Tolunitril mit 75%iger Schwefelsäure (H 462): CLARKE, TAYLOR, *Org. Synth.* **11** [1931], 96; Coll. Vol. II [1943], 588.

F: 103,7° (ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* 48, 1281, 1286). Molekularwärme von fester o-Toluylsäure zwischen 25° (41,9 cal) und dem Schmelzpunkt (54,8 cal) und von flüssiger o-Toluylsäure zwischen dem Schmelzpunkt (67,9 cal) und 200°: A., L., J., *Am. Soc.* **48, 1281, 1286**. Schmelzwärme: 4,820 kcal/Mol (A., L., J.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 926,3 kcal/Mol (REYER in *Landolt-Börnst.* E I, 874). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: MARCHLEWSKI, MAYER, *Bl. Acad. polon.* [A] **1929**, 174; *C.* **1929** II, 2152.

Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,1182 g in 100 cm³ Lösung (PAUL, *Ph. Ch.* **14** [1894], 111; vgl. FÜHNER, *B.* **57**, 513); bei 100°: 2,97 g in 100 g Lösung (SIDGWICK, *Soc.* **117**, 401). Löslichkeit in wäßr. Magnesiumsulfat-Lösung bei 25°: RØRDAM, zit. bei RANDALL, FAILEY, *Am. Soc.* **49**, 2679. Bei 14° lösen sich in je 100 g o-, m- und p-Xylol 7,11, 5,78 und 7,39 g o-Toluylsäure (CHAPAS, *C. r.* **174**, 611). Verteilung zwischen Wasser und Toluol und zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* **33**, 1961, 1973; zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Versl. Akad. Amsterdam* **20** [1911/12], 565. Flockende Wirkung des o-Toluat-Ions auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786. Tripelpunkt des Systems mit Wasser: 93,5° (SIDGWICK, *Soc.* **117**, 401). Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, S. 17; *C.* **1928** I, 166. Zusammensetzung des Dampfes der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt (Flüchtigkeit mit Wasserdampf): SIDGWICK, *Soc.* **117**, 401; vgl. a. VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3144; *C.* **1928** I, 167. Adsorption an Tierkohle aus Alkohol: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 2708; an gefälltem Eisen(III)-hydroxyd aus wäßr. Lösung: SEN, *J. phys. Chem.* **31**, 526. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig o-Toluylsäure zeigen nach Ultraviolettbestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 1503. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* 18 [1924/26], 605. Elektromotorische Kraft der Kette $Ag\left|\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2Ag_{fest}CH_3\cdot CO_2Na\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H_{fest}CH_3\cdot CO_2H\end{matrix}\right|H_2$ bei 25°: RØRDAM, *Ph. Ch.* **99**, 493; *C.* **1922** III, 46.

Bei der elektrolytischen Oxydation von o-Toluylsäure in 2n-Schwefelsäure + Aceton an einer Bleidioxyd-Anode bei 60° entsteht wenig Phthalsäure (FICHTER, GRISARD, *Helv.* **4**, 937). Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in alkal. Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 656; *C.* **1931** II, 428. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig bei 70° und 3 Atm. Druck cis-Hexahydro-o-toluylsäure (SKITA, *A.* **431**, 20). Gibt mit Salpeterschwefelsäure bei 0—30° 3.5-Dinitro-2-methyl-benzoesäure (EDER, WIDMER, *Helv.* **6**, 976). Zur Überführung in Sulfonsäuren (H 463) vgl. noch SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **186**, 1498; MITTER, SEN, PAUL, *J. indian chem. Soc.* 4, 536; *C.* **1928** I, 2086. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure wird oberhalb 160° langsam, bei 200° rasch Kohlendioxyd abgespalten (SEND., AB.). Zur Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff vgl. BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 122; *C.* **1926** I, 80. — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 390.

Hydroxylaminsalz $C_8H_8O_2+NH_2\cdot OH$. Krystalle (aus Benzol). F: 105° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Natriumsalz. Dichte und Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 24°: DE GARCÍA, *An. Soc. quim. arg.* 8 [1920], 385. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 113. — Thallium(I)-salz. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 115—118° (korr.) (WALTER, *B.* **59**, 970).

Funktionelle Derivate der o-Toluylsäure.

o-Toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 463; E I 187). Gibt mit 2 Mol Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther Diphenyl-o-tolyl-carbinol und 2.2′-Dimethyl-benzpinakon; bei sorgfältigem Ausschluß von unverändertem Magnesium (Filtrieren der Grignard-Lösung durch Asbest) bildet sich 2.2′-Dimethyl-benzpinakon nur in sehr geringer Menge (BOYD, HATT, *Soc.* **1927**, 905, 906; H., *Soc.* **1929**, 1624, 1630); analog verläuft die Umsetzung mit p-Tolylmagnesiumbromid ohne Ausschluß von Magnesium (H., *Soc.* **1929**, 1624, 1630). Mit o-Tolylmagnesiumbromid entstehen unter gleichen Bedingungen Di-o-tolyl-carbinol und 2.2′.2″.2‴-Tetramethyl-benzpinakon (B., H., *Soc.* **1927**, 908), während man bei der Umsetzung mit 2 Atomen Magnesium und einem großen Überschuß an 2-Brom-toluol Di-o-tolyl-keton erhält (H., *Soc.* **1929**, 1631).

o-Toluylsäure-[d-octyl-(2)-ester], o-Toluat des rechtsdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. Kp_9: 154—155° (RULE, Mitarb., *Soc.* **1928**, 183). D_4^t zwischen 22,6° (0,9522) und 80,9° (0,9073): R., Mitarb. α_D^{20}: +26,18° (unverdünnt; l = 10 cm). Rotationsdispersion (λ = 435,8—670,8 mμ) zwischen 20° und 90,3°: R., Mitarb., *Soc.* **1928**, 184.

o-Toluylsäure-[l-octyl-(2)-ester], o-Toluat des linksdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. Dichte D_4^t zwischen 20° (0,9542) und 90° (0,9003): RULE, Mitarb., *Soc.* **1928**, 185. Rotationsdispersion zwischen 20° und 90°: R., Mitarb.

o-Toluylsäure-[4-chlor-phenylester] $C_{14}H_{11}O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Neben geringeren Mengen 5'-Chlor-2'-oxy-2-methyl-benzophenon beim Erhitzen von o-Toluylchlorid und 4-Chlor-phenol mit Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan auf 120—130° (HAYASHI, *J. pr.* [2] **123**, 304). — Krystalle (aus Petroläther). F: 46,5—47°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in Petroläther.

o-Toluylsäure-[4-brom-phenacylester] $C_{16}H_{13}O_3Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4.ω-Dibrom-acetophenon und o-Toluylsäure bei Gegenwart von Soda in siedendem verdünntem Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* **42**, 1050). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 56,9°. Löslichkeit in verd. Alkohol: J., R.

Alizarin-2-[2-methyl-benzoat], 2-o-Toluyl-alizarin $C_{22}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Thionylalizarin (E II 8, 490) mit einem geringen Überschuß von o-Toluylsäure auf 150—170° (GREEN, *Soc.* **1927**, 2932). — Gelbbraune Nadeln (aus Benzol oder absol. Alkohol). F: 192°.

o-Toluylsäure-anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO)_2O$ (H 464; E I 187). *B.* Beim Kochen von o-Toluylsäure mit überschüssigem Acetanhydrid (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 431). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 38—39°. — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol bei 60°: RULE, PATERSON, *Soc.* **125**, 2162.

o-Toluylsäure-chlorid, 2-Methyl-benzoylchlorid, o-Toluylchlorid $C_8H_7OCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot COCl$ (H 464; E I 187). Darstellung aus o-Toluylsäure durch Kochen mit Thionylchlorid: DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2207; durch Erhitzen mit Phosphortrichlorid auf 120—170°: MORGAN, PORTER, *Soc.* **1926**, 1262; durch Eintragen von Phosphorpentachlorid in die geschmolzene Säure bei 120°: TANNER, LASSELLE, *Am. Soc.* 48, 2164. — Kp_{760}: 213° (D., PE.). — Liefert beim Erhitzen mit Chlor je nach den Bedingungen 2-Chlormethyl-benzoylchlorid (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **25** [1901], 793; M., Po.), 2-Dichlormethyl-benzoylchlorid (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2210) oder 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan (Syst. Nr. 2366) (D., PE.; vgl. OTT, *B.* **55**, 2108). Gibt mit Brom bei 185—195° 2-Brommethyl-benzoylbromid (D., PE.). Wird in 50%igem Aceton bei 0° sehr schnell hydrolysiert (BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 527 Anm. 27). Reagiert bei 15° sehr rasch mit Methanol (OTT, *B.* **55**, 2123). Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* **130**, 665.

o-Toluylsäure-bromid, 2-Methyl-benzoylbromid, o-Toluylbromid $C_8H_7OBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot COBr$. *B.* Durch Kochen von o-toluylsaurem Natrium mit Oxalylbromid oder mit Phosphorpentabromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 608, 610). — Kp_{37}: 133—136°.

o-Toluylsäure-amid, 2-Methyl-benzamid $C_8H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ (H 465; E I 187). *Darst.* Aus o-Toluylchlorid und Ammoniumcarbonat unter Kühlung (TANNER, LASSELLE, *Am. Soc.* 48, 2164). Durch Behandlung von o-Tolunitril mit 30%igem Wasserstoffperoxyd und 6n-Natronlauge in Alkohol bei 50° (NOLLER, *Org. Synth.* **13** [1933], 94; Coll. Vol. II [1943], 586). — F: 140° (T., L.).

o-Toluylsäure-diäthylamid $C_{12}H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus o-Toluylsäurechlorid und Diäthylamin in Benzol (MAXIM, *C.* **1929** II, 2324; *Chem. Abstr.* **24** [1930], 94). — Kp_{24}: 160°. D_4^{20}: 0,998. Refraktion und Dispersion: M. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, löslich in Wasser.

o-Toluylsäure-nitril, o-Tolunitril $C_8H_7N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CN$ (H 466; E I 188). *V.* Findet sich in geringer Menge im Steinkohlenurteer (WEISSGERBER, *B.* **61**, 2116). — *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-toluol mit Kupfer(I)-rhodanid in Pyridin im Rohr auf 195—210° und Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (ROSENMUND, HARMS, *B.* **53**, 2235). Aus diazotiertem o-Toluidin durch Einw. von Nickel(II)-cyanid-Lösung (KORCZYNSKI, FANDRICH, *C. r.* **183**, 422). Beim Leiten des Dampfes von Form-o-toluidid über Aluminiumoxyd bei 400° (MAILHE, *C. r.* **176**, 691) oder über Silicagel bei 450° (I. G. Farbenind., D.R.P. 482943; *Frdl.* **16**, 699). — Kp_{759}: 205—205,5° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **127**, 2521). D_4^t zwischen 36° (0,993) und 95° (0,948): S., W. Oberflächenspannung bei 51°: 35,34, bei 69°: 33,33, bei 90°: 30,96, bei 116,5°: 28,41 dyn/cm (S., W.). Parachor: S., *Soc.* **125**, 1186; S., W.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2118. Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes: ACLY, *Ph. Ch.* **135**, 256.

o-Tolunitril gibt bei der elektrolytischen Oxydation in verd. Schwefelsäure an einer Bleidioxyd-Anode bei 0° und geringer Stromdichte (0,008 Amp/cm²) geringe Mengen 2-Cyan-benzoesäure und Phthalsäure; bei höherer Temperatur bilden sich o-Toluylsäure und Phthalsäure (FICHTER, GRISARD, *Helv.* **4**, 937). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Äther oder absol. Alkohol bei Zimmertemperatur 2-Methyl-benzylamin und [2-Methyl-benzyliden]-[2-methyl-benzylamin] (MIGNONAC, *C. r.* **171**, 116), in Dekalin oder Isoamylalkohol bei 110—130°

und 20 Atm. Druck 2-Methyl-benzylamin und 2.2'-Dimethyl-dibenzylamin in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1999). Die Hydrierung bei Gegenwart von Platinoxyd in Acetanhydrid ergibt Acetyl-[2-methyl-benzylamin] (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3056). o-Tolunitril gibt bei der Bromierung im Sonnenlicht bei 150—200° je nach den Mengenverhältnissen 2-Brommethyl-benzonitril oder 2-Dibrommethyl-benzonitril (FUSON, *Am. Soc.* **48**, 834, 1096). Wird durch wasserfreies Hydrazin auch bei längerem Erwärmen nicht verändert (E. MÜLLER, HERRDEGEN, *J. pr.* [2] **102**, 140). Läßt sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende alkoholische oder methylalkoholische Lösungen nicht verestern (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 171). Liefert bei der Einw. von wasserfreiem Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in absol. Äther und Verseifung des Reaktionsprodukts mit Wasser o-Toluylaldehyd (STEPHEN, *Soc.* **127**, 1877).

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 392.

o-Toluat des α-[2-Methyl-benzil-7-oxims] $C_{23}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Methanol). F: 82—83° (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **468**, 207, 220). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. Liefert beim Verseifen mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge Benzoesäure, o-Toluylsäure und o-Tolunitril.

o-Toluat des β-[2-Methyl-benzil-7-oxims] $C_{23}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 4-Phenyl-3.5-di-o-tolyl-isoxazol (Syst. Nr. 4204) mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff und Zersetzen des Ozonids mit Wasser (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **468**, 207, 230). — Krystalle (aus Methanol). F: 114°. — Gibt beim Verseifen β-[2-Methyl-benzil-7-oxim] (E II 7, 695) und o-Toluylsäure.

Substitutionsprodukte der o-Toluylsäure.

2-Trifluormethyl-benzonitril, 2-Cyan-benzotrifluorid $C_8H_4NF_3 = CF_3\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem ω.ω.ω-Trifluor-2-amino-toluol mit Kaliumkupfer(I)-cyanid (ROUCHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 351; *C.* **1927** II, 1817). — F: 7,5°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Beim Behandeln mit 75%iger Schwefelsäure entsteht Phthalsäure.

4-Chlor-2-methyl-benzoesäure, 4-Chlor-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl$, Formel I (H 468). *B.* Aus 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid, Destillieren im Vakuum und Verseifen des Destillats mit siedender Natronlauge (v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* **55**, 2179). — F: 171—172° (v. AU., HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 16).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 468). D_4^{20}: 1,1626 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 18). n_α^{20}: 1,5223; $n_{587,56}^{20}$: 1,5271; n_β^{20}: 1,5393; n_γ^{20}: 1,5503.

I. (Benzolring: CO_2H, $\cdot CH_3$, Cl) II. (Benzolring: CO_2H, $\cdot CH_3$, Cl·) III. (Benzolring: CO_2H, Cl·, $\cdot CH_3$)

5-Chlor-2-methyl-benzoesäure, 5-Chlor-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl$, Formel II. Die H 468 beschriebenen Präparate waren vermutlich Gemische mit 4-Chlor-2-methyl-benzoesäure (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 16). — *B.* Durch Verseifung des Nitrils (v. AU., H.). — F: 168,5—169,5° (v. AU., H.), 168° (DE DIESBACH, DOBBELMANN, *Helv.* **14** [1931], 375). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 4-Chlor-phthalsäure (v. AU., H.).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{10}: 122°; D_4^{20}: 1,1628; n_α^{20}: 1,5202; $n_{587,56}^{20}$: 1,5248; n_β^{20}: 1,5367; n_γ^{20}: 1,5473 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 3, 18).

5-Chlor-2-methyl-benzonitril $C_8H_6NCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CN$. *B.* Aus 4-Chlor-2-amino-toluol nach SANDMEYER (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 16 Anm. 4). — Nadeln (aus Petroläther). F: 45—46°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

6-Chlor-2-methyl-benzoesäure, 6-Chlor-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl$, Formel III. *B.* Beim Behandeln einer heißen Lösung von 6-Chlor-2-methyl-benzamid mit überschüssigem Natriumnitrit (KENNER, WITHAM, *Soc.* **119**, 1458). — Nadeln (aus Wasser). F: 102°.

6-Chlor-2-methyl-benzamid $C_8H_8ONCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-2-methyl-benzonitril mit ca. 80%iger Schwefelsäure auf 100—110° (KENNER, WITHAM, *Soc.* **119**, 1458). — Schuppen (aus Wasser). F: 167°.

6-Chlor-2-methyl-benzonitril $C_8H_6NCl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CN$. *B.* Aus 6-Amino-2-methyl-benzonitril nach SANDMEYER (KENNER, WITHAM, *Soc.* **119**, 1458). — Prismen (aus Petroläther). F: 82—83°. Kp_{38}: 143°.

2-Chlormethyl-benzoesäure-äthylester, 2[1]-Chlor-o-toluylsäure-äthylester, 2-Carbäthoxy-benzylchlorid $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von warmem Alkohol auf 2-Chlormethyl-benzoylchlorid (MORGAN, PORTER, *Soc.* **1926**, 1262). — Läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt destillieren und siedet bei 139—143° (12 mm); bei der Destillation größerer Mengen entsteht Phthalid. Gibt beim Erhitzen mit Natriumacetylaceton auf 135—160° 2-[β-β-Diacetyl-äthyl]-benzoesäure-äthylester.

2-Chlormethyl-benzoylchlorid $C_8H_6OCl_2 = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 468). *B.* Durch Einleiten von Chlor in o-Toluylchlorid bei 160—180° (vgl. H 468) (MORGAN, PORTER, *Soc.* **1926**, 1262). — Kp_{12}: 129—133°.

2-Chlormethyl-benzonitril, 2-Cyan-benzylchlorid $C_8H_6NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 468). Darstellung durch Chlorierung von o-Tolunitril (H 468) bei 120—130° unter Belichtung: BARKENBUS, HOLTZCLAW, *Am. Soc.* **47**, 2191. — Gibt beim Erhitzen mit Phenol und Zinkstaub auf 130° 4'-Oxy-2-cyan-diphenylmethan (KONDO, MIYASHITA, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 510, S. 2; *C.* **1927** I, 1832).

6-Chlor-2-chlormethyl-benzonitril, 3-Chlor-2-cyan-benzylchlorid $C_8H_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einleiten von Chlor in 6-Chlor-2-methyl-benzonitril bei 200° bis zur Aufnahme von 1 Atom (KENNER, WITHAM, *Soc.* **119**, 1458). — Gelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 96°. Reizt zu Tränen. — Liefert beim Kochen mit Natriumacetessigester in Alkohol 7-Chlor-1-imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester und etwas α.α-Bis-[3-chlor-2-cyan-benzyl]-acetessigester.

CN
Cl· ·CH₂Cl

2-Dichlormethyl-benzoesäure, 2[1].2[1]-Dichlor-o-toluylsäure, 2-Carboxy-benzylidenchlorid $C_8H_6O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Dichlormethyl-benzoylchlorid mit Ameisensäure auf 63° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2211). — Nadeln (aus Benzol oder Ameisensäure). F: 155°. In der Hitze sehr leicht, in der Kälte schwer löslich in Benzol und Ameisensäure.

Äthylester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit von durchdringendem, fruchtartigem Geruch. Kp_{42}: 172° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2211). — Bleibt bei schneller Destillation unter gewöhnlichem Druck unverändert; bei langsamer Destillation bilden sich 3-Chlor-phthalid und Äthylchlorid.

2-Dichlormethyl-benzoylchlorid $C_8H_5OCl_3 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Man behandelt o-Toluylsäurechlorid unter Ausschluß von Wasser bei 160—210° im Licht mit Chlor bis zur Aufnahme von 2 Atomen (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2210; vgl. OTT, *B.* **55**, 2123). — Prismen. F: 27—28° (D., P.), 29° (OTT). Kp_{740}: 267—269°; Kp_{22}: 151° (D., P.); $Kp_{12,5}$: 133,5—134° (OTT). — Gibt beim Erwärmen mit Ameisensäure auf 63° 2-Dichlormethyl-benzoesäure (D., P.). Liefert beim Kochen mit Calciumcarbonat in Wasser Phthalaldehydsäure (D., P., *Soc.* **121**, 2211, 2214). Geschwindigkeit der Reaktion mit Methanol bei 15°: OTT.

2-Dichlormethyl-benzamid $C_8H_7ONCl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Prismen. F: 117° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2211). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 140° oder beim Kochen mit Wasser und Pyridin.

2-Trichlormethyl-benzoesäure, 2[1].2[1].2[1]-Trichlor-o-toluylsäure, 2-Carboxy-benzotrichlorid $C_8H_5O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Trichlormethyl-benzoesäure und anderen Produkten beim Kochen von Dibenzoylperoxyd mit überschüssigem Tetrachlorkohlenstoff (GELISSEN, D.R.P. 480362; *C.* **1929** II, 2832; *Frdl.* **16**, 373; vgl. G., HERMANS, *B.* **58**, 286 Anm. 7). Beim Erwärmen von 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan mit Ameisensäure auf 45—55° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2213; vgl. OTT, *B.* **55**, 2108). — Nadeln (aus Benzol). F: 141—144° (Zers.) (D., P.).

Methylester $C_9H_7O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Trichlormethyl-benzoylchlorid und Methanol (OTT, *B.* **55**, 2124). — Kp_1: 125° (korr.).

Äthylester $C_{10}H_9O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan mit Alkohol (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2213; vgl. OTT, *B.* **55**, 2108). — Nicht rein erhalten. Ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit. — Zersetzt sich teilweise bei der Vakuumdestillation; zerfällt beim Kochen unter gewöhnlichem Druck unter Bildung von symm. Phthalylchlorid, Äthylchlorid und geringen Mengen Phthalsäureanhydrid.

2-Trichlormethyl-benzoylchlorid, „asymm. Phthalsäuretetrachlorid" $C_8H_4OCl_4 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H **9**, 808 als Verbindung $C_8H_4OCl_4$ vom Schmelzpunkt 47° beschrieben). Zur Konstitution vgl. OTT, *B.* **55**, 2108. — *B.* Neben überwiegenden Mengen 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan (Syst. Nr. 2366) beim Erwärmen von Phthalid mit Phosphorpentachlorid auf 100° (OTT, *B.* **55**, 2120). Bildet sich aus 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan beim Erhitzen auf 115° oder höhere Temperaturen (OTT, *B.* **55**, 2118, 2120); das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt bei 115° bei 23%, bei 220° bei ca. 65% 2-Trichlormethyl-benzoylchlorid (OTT, *B.* **55**, 2118, 2119). — Krystalle (aus Petroläther). F: 43° (unkorr.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Chloroform: OTT, *B.* **55**, 2115. — Läßt sich in krystallisiertem Zustand unverändert aufbewahren; wird bei

längerem Erwärmen auf 57,5° nur wenig verändert; bei mehrwöchigem Erhitzen auf 115° erfolgt teilweise Umlagerung in 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan. Geschwindigkeit der zu 2-Trichlormethyl-benzoesäure-methylester führenden Reaktion mit Methanol bei 15°: OTT, *B.* **55**, 2123. Setzt sich mit Anilin in Benzol-Lösung (**entgegen den H 9, 808** referierten Angaben) sofort unter Bildung von 2-Trichlormethyl-benzoesäure-anilid um (Unterscheidung von 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan) (OTT, *B.* **55**, 2111, 2124).

Eine von DAVIES, PERKIN (*Soc.* **121**, 2212) als 2-Trichlormethyl-benzoylchlorid angesehene Verbindung vom Schmelzpunkt 87° (vgl. a. H **9**, 808) ist als 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan (Syst. Nr. 2366) zu formulieren (vgl. OTT, *B.* **55**, 2108).

5-Brom-2-methyl-benzoesäure, 5-Brom-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Br$, Formel I (H 470 als bei 167° schmelzendes Präparat bezeichnet). F: 168,5° (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **148**, 17), 170° (KEUNING, EVENHUIS, *R.* 54 [1935], 73).

Die H 470 als bei 174—176° schmelzendes Präparat bezeichnete Substanz ist unreine 4-Brom-2-methyl-benzoesäure gewesen (KEUNING, EVENHUIS, *R.* **54** [1935], 74).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. $D_4^{20,2}$: 1,3923 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **148**, 18). $n_\alpha^{20,2}$: 1,5389; $n_{587,56}^{20,2}$: 1,5439; $n_\beta^{20,2}$: 1,5566; $n_\gamma^{20,2}$: 1,5677.

I. CO_2H; $\cdot CH_3$; $Br\cdot$ II. CN; $Br\cdot$; $\cdot CH_3$ III. CN; $\cdot CH_3$; $O_2N\cdot$ IV. $CO\cdot NH_2$; $O_2N\cdot$; $\cdot CH_3$ V. CO_2H; $\cdot CH_3$; $\cdot NO_2$; $O_2N\cdot$

6-Brom-2-methyl-benzonitril, 6-Brom-o-tolunitril C_8H_6NBr, Formel II. *B.* **Durch** Umsetzung von diazotiertem 3-Brom-2-amino-toluol mit Kalium-kupfer(I)-cyanid-Lösung bei 80° oder von diazotiertem 6-Amino-2-methyl-benzonitril mit Kupfer(I)-bromid in verd. Bromwasserstoffsäure (BURTON, HAMMOND, KENNER, *Soc.* **1926**, 1803). — Krystalle (aus Petroläther). F: 100°.

2-Brommethyl-benzoesäure, 2¹-Brom-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = CH_2Br\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (E I 188). *B.* Beim Erwärmen von 2-Brommethyl-benzoylbromid mit 80%iger Ameisensäure auf 30—35° (SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, *Soc.* **125**, 1315). — F: 146°. — Liefert beim Behandeln mit verd. Alkohol 2-Oxymethyl-benzoesäure und Phthalid; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 76°: SH., H., SL. Gibt beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure 2-Jodmethyl-benzoesäure und Phthalid; Geschwindigkeit dieser Reaktion in Eisessig bei 110°: SH., H., SL.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_2Br\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 188). *B.* Beim Eingießen von geschmolzenem 2-Brommethyl-benzoylbromid in Alkohol unter Eiskühlung (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2207). — Dickflüssiges Öl. Erstarrt nicht bei 0°. Riecht durchdringend, aber angenehm; reizt in der Wärme zu Tränen. — Färbt sich beim Aufbewahren gelb. Zersetzt sich beim Destillieren unter 30 mm Druck unter Bildung von Phthalid. Liefert beim Aufbewahren mit Ammoniak in Alkohol Phthalimidin. Beim Kochen mit Kaliumcyanid in Alkohol und Sättigen mit Chlorwasserstoff erhält man Homophthalsäure-diäthylester. Liefert beim Erwärmen mit Natrium-cyanessigester in Alkohol β-[2-Carbäthoxy-phenyl]-α-cyan-propionsäure-äthylester und ein bei 280—282° siedendes Öl.

2-Brommethyl-benzoylbromid $C_8H_6OBr_2 = CH_2Br\cdot C_6H_4\cdot COBr$. *B.* Beim Behandeln von o-Toluylsäure-chlorid mit Brom bei 185—195° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2207). — Nadeln. F: 33—34°; Kp_{32}: 170—171° (D., P.). — Gibt in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit überschüssigem Benzol 2-Benzyl-benzophenon (F: 152°), mit Benzol in Schwefelkohlenstoff Anthron (MAYER, FISCHBACH, *B.* **58**, 1252).

2-Brommethyl-benzonitril, 2-Cyan-benzylbromid $C_8H_6NBr = CH_2Br\cdot C_6H_4\cdot CN$ (H 470). *B.* Bei tropfenweiser Zugabe von 1 Mol Brom zu o-Tolunitril bei 150° bei starker Sonnenbestrahlung (FUSON, *Am. Soc.* 48, 834). — F: 71,5—72,5°. Kp_4: 124°. — Gibt bei der Hydrolyse mit siedender konzentrierter Salzsäure Phthalid. Liefert bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid oder Methylmagnesiumjodid in Äther 2.2'-Dicyan-dibenzyl und geringe Mengen bromhaltiger Produkte.

2-Dibrommethyl-benzonitril, 2-Cyan-benzylidenbromid $C_8H_5NBr_2 = CHBr_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus o-Tolunitril und 1,7 Mol Brom im Sonnenlicht bei 180—200° (FUSON, *Am. Soc.* 48, 1096). — Krystalle (aus Alkohol). F: 62—63°. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Phthalaldehydsäure.

2-Jodmethyl-benzoesäure-äthylester, 2¹-Jod-o-toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_2I = CH_2I\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 2¹-Brom-o-toluylsäure-äthylester mit Natriumjodid in Aceton (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2208). — Nadeln. F: 32,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Reizt namentlich in der Wärme zu Tränen. — Wird bei langem Aufbewahren erst gelb, dann braun.

2-Jodmethyl-benzonitril, 2-Cyan-benzyljodid $C_8H_6NI = CH_2I \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 2-Cyanbenzylbromid oder -chlorid und Kaliumjodid in Aceton oder Alkohol (FUSON, *Am. Soc.* 48, 834; POGGI, *R. A. L.* [6] 2, 426). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol) von schwachem Geruch nach Tang (P.). F: 77—78° (P.), 76,5—78,5° (F.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in Benzol und Äther (P.). — Liefert bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther als Hauptprodukt 2.2'-Dicyan-dibenzyl (F.).

5-Nitro-2-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2$, Formel III (H 472; E I 189). *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 4-Nitro-2-amino-toluol mit Kupfer(I)-cyanid-Lösung bei 70° (TEPPEMA, *R.* 42, 43). — Darstellung durch Nitrierung von o-Tolunitril mit Salpeterschwefelsäure (E I 189): RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 58. — Kp_{18}: 174—175° (T.).

6-Nitro-2-methyl-benzamid $C_8H_8O_3N_2$, Formel IV (E I 189).

E I 189, Z. 21—20 v. u. streiche „bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak 6-Amino-2-methyl-benzoesäure".

6-Nitro-2-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ (E I 189). F: 115° (KENNER, WITHAM, *Soc.* 119, 1458).

3.5-Dinitro-2-methyl-benzoesäure, 3.5-Dinitro-o-toluylsäure $C_8H_6O_6N_2$, Formel V (H 474). Darstellung durch Nitrierung von o-Toluylsäure mit Salpeterschwefelsäure: EDER, WIDMER, *Helv.* 6, 976. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr (vgl. H 474) bei 160° 3.5-Dinitro-phthalsäure, bei 170° 3.5-Dinitro-benzoesäure und wenig 3.5-Dinitro-phthalsäure und Pikrinsäure.

VI. (CO_2H; O_2N, CH_3, NO_2, NO_2) VII. (CO_2H; O_2N, CH_3, O_2N, NO_2)

3.4.6 (oder 3.5.6)-Trinitro-2-methyl-benzoesäure, 3.4.6 (oder 3.5.6)-Trinitro-o-toluylsäure $C_8H_5O_8N_3$, Formel VI oder VII. *B.* Bei der Oxydation von 3.4.6-Trinitro-o-xylol mit Chromschwefelsäure bei 40—50° (GIUA, *G.* 52 I, 185). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 201° bis 202°; zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser. Gibt mit Alkali eine rotbraune Färbung. — $AgC_8H_4O_8N_3$. Nadeln (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen.

4. ***3-Methyl-benzoesäure, m-Toluylsäure*** $C_8H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 475; E I 190). Die in der Formel angegebene Stellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von m-Toluylsäure abgeleiteten Namen gebraucht. — *B.* Entsteht aus m-Xylol beim Belichten an der Luft in Gegenwart von Anthrachinon (ECKERT, D. R. P. 383030; *Frdl.* 14, 442), in geringer Menge auch beim Belichten in Gegenwart von Chlorpikrin (PIUTTI, BADOLATO, *R. A. L.* [5] 33 I, 478), beim Einleiten von Sauerstoff bei 100° (STEPHENS, *Am. Soc.* 48, 1826) sowie neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxyd-Anoden in Aceton + 2n-Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (FICHTER, MEYER, *Helv.* 8, 77). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 3-Methyl-benzylalkohol mit 1 Atom-Gew. Schwefel in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 190—200° (SZPERL, *Roczniki Chem.* 6, 734; *C.* 1927 I, 2985). Neben anderen Verbindungen bei der elektrolytischen Oxydation von m-Toluylaldehyd an einer Bleidioxyd-Anode in verd. Schwefelsäure bei 95° (F., M., *Helv.* 8, 79). Beim Leiten von m-Tolunitril und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° (MAILHE, *C. r.* 171, 246; *Bl.* [4] 27, 755).

(CO_2H; 1, 2, 3, 4, 5, 6; CH_3 (3^1) (ω))

F: 111,7° (MARCHLEWSKI, MAYER, *Bl. Acad. polon.* [A] 1929, 169; *C.* 1929 II, 2152), 110° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* 1926 I, 80). Molekularwärme von fester m-Toluylsäure zwischen 25° (39,7 cal) und dem Schmelzpunkt (57,1 cal) und von flüssiger m-Toluylsäure zwischen dem Schmelzpunkt (74,6 cal) und 170°: ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* 48, 1281, 1286. Schmelzwärme: 3,760 kcal/Mol (A., L., J.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 924,1 kcal/Mol (REYER in *Landolt-Börnst.* E I, 874). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: MARCHLEWSKI, MAYER, *Bl. Acad. polon.* [A] 1929, 175; *C.* 1929 II, 2152.

Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,098 g in 100 cm^3 Lösung (PAUL, *Ph. Ch.* 14 [1894], 111; FÜHNER, *B.* 57, 513); bei 100°: 1,98 g in 100 g Lösung (SIDGWICK, *Soc.* 117, 401). Bei 14° lösen sich in je 100 g o-, m- und p-Xylol 8,63, 8,57 und 10,32 g m-Toluylsäure (CHAPAS, *C. r.* 174, 611). Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Versl. Akad. Amsterdam* 20 [1911/12], 565. Flockende Wirkung des m-Toluat-Ions auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol: HERRMANN, *Helv.* 9, 786. Tripelpunkt des Systems mit Wasser: 91,8° (SIDGWICK, *Soc.* 117, 401). Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 23, S. 17; *C.* 1928 I, 166. Zusammensetzung des Dampfes über der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt (Flüchtigkeit mit Wasserdampf): SIDGWICK, *Soc.* 117, 401; vgl. VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* 50, 3144; *C.* 1928 I, 167. Adsorption an Tierkohle

aus Alkohol: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 2708; an Eisen(III)-hydroxyd aus Wasser: SEN, *J. phys. Chem.* **31**, 526. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig m-Toluylsäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 1503. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* **18** [1924/26], 605. Elektromotorische Kraft der Kette $Ag\left|\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2Ag_{fest}\ CH_3\cdot CO_2Na\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H_{fest}\ CH_3\cdot CO_2H\end{matrix}\right|H_2$ bei 25°: RØRDAM, *Ph. Ch.* **99**, 493; *C.* **1922** III, 46.

Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in alkal. Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 656; *C.* **1931** II, 428. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig bei 70° und 3 Atm. Druck Hexahydro-m-toluylsäure (SKITA, *A.* **481**, 27). Zur Überführung in Sulfonsäuren (H 475) vgl. a. SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **186**, 1498; beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure wird oberhalb 160° langsam, bei 200° rasch Kohlendioxyd abgespalten (SE., A.). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] **8**, 123; *C.* **1926** I, 80.

m-Toluylsäure hemmt die Wirkung der Kartoffel-Tyrosinase (LANDSTEINER, VAN DER SCHEER, *C.* **1929** I, 2543). Weitere Angaben über das pharmakologische Verhalten s. bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 390.

Hydroxylaminsalz $NH_2\cdot OH + C_8H_8O_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 83° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Natriumsalz. Enantiotrop krystallin-flüssig (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* **105**, 226). Dichte und Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 24°: DE GARCÍA, *An. Soc. quím. arg.* 8 [1920], 385. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 113. — Thallium(I)-salz $TlC_8H_7O_2$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 180° (korr.); die Schmelze ist bis 195° (korr.) krystallin-flüssig (WALTER, *B.* **59**, 970).

m-Toluylsäure-methylester $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 475; E I 190). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von m-Tolunitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 171). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-methylalkoholische Kalilauge bei 30°: JONES, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **123**, 2696.

m-Toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 476; E I 190). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von m-Tolunitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 171). — Kp_{16}: 115° (KINDLER, *A.* **450**, 19). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 30°: CASHMORE, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **121**, 250; durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* **450**, 19; *Ar.* **1929**. 544.

m-Toluylsäure-[d-octyl-(2)-ester], m-Toluat des rechtsdrehenden Methyl-n-hexylcarbinols $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. Kp_{17}: 181,5—182° (RULE, Mitarb., *Soc.* 1928, 183). Dichte D_4^t zwischen 20° (0,9492) und 90° (0,8959): R., Mitarb., *Soc.* **1928**, 185. Rotationsdispersion: R., Mitarb.

m-Toluylsäure-[l-octyl-(2)-ester], m-Toluat des linksdrehenden Methyl-n-hexylcarbinols $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. D_4^{20}: 0,9492; $D_4^{52,9}$: 0,9245; $D_4^{94,7}$: 0,8997 (RULE, Mitarb., *Soc.* **1928**, 185). $\alpha_D^{17,6}$: —36,09° (unverdünnt; l = 10 cm). Rotationsdispersion (λ = 435,8—589,3 mμ) zwischen 17,6° und 98,2°: R., Mitarb.

m-Toluylsäure-[4-brom-phenacylester] $C_{16}H_{13}O_3Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erwärmen von 4.ω-Dibrom-acetophenon mit m-Toluylsäure und Soda in wäßr. Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* **42**, 1050). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 108°. Löslichkeit in verd. Alkohol: J., R.

m-Toluylsäure-anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO)_2O$ (H 476; E I 190). *B.* Beim Kochen von m-Toluylsäure mit überschüssigem Acetanhydrid (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 431). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol bei 60°: RULE, PATERSON, *Soc.* **125**, 2162.

m-Toluylsäure-chlorid, 3-Methyl-benzoylchlorid, m-Toluylchlorid $C_8H_7OCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot COCl$ (H 477; E I 190). *Darst.* Durch allmähliches Erwärmen von 100 g m-Toluylsäure mit 75 cm³ Thionylchlorid auf 120° (MORGAN, PORTER, *Soc.* **1926**, 1258). — Kp_{20}: 105° (M., Po.). — Gibt beim Chlorieren je nach den Bedingungen 3-Chlormethyl-benzoylchlorid (M., Po.; TITLEY, *Soc.* 1928, 2582), 3-Dichlormethyl-benzoylchlorid (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2210, 2212) oder 3-Trichlormethyl-benzoylchlorid (D., PE.). Geschwindigkeit der Hydrolyse in 50%igem wäßrigem Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 524.

m-Toluylsäure-bromid, 3-Methyl-benzoylbromid, m-Toluylbromid $C_8H_7OBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot COBr$. *B.* Analog o-Toluylbromid (S. **319**) (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 608, 610.) — Kp_{52}: 136° bis 137°.

m-Toluylsäure-diäthylamid $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus m-Toluylsäurechlorid und Diäthylamin in Benzol (MAXIM, *C.* **1929** II, 2324; *Chem. Abstr.* **24** [1930], 94). — Kp_{19}: 160°. D_4^{20}: 0,996. Refraktion und Dispersion: M. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, löslich in Wasser.

m-Toluyl-l(—)-asparagin $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Schütteln von l(—)-Asparagin mit m-Toluylchlorid und Natronlauge (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] 7, 928). — Nadeln. F: 162° (Zers.). $[M]_D^{20}$: +49°.

m-Toluylsäure-nitril, m-Tolunitril $C_8H_7N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 477; E I 191). *B.* Beim Leiten des Dampfes von Form-m-toluidid über Aluminiumoxyd bei 400° (MAILHE, *C. r.* **176**, 691) oder besser über Silicagel bei 450° (I. G. Farbenind., D.R.P. 482943; *Frdl.* **16**, 699). — Kp_{759}: 213° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **127**, 2522); Kp_{14}: 91° (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 171). D_4^t zwischen 18,5° (0,897) und 79,5° (0,936): S., W. Oberflächenspannung bei 18,5°: 38,20, bei 47°: 35,16, bei 64,5°: 31,14, bei 86,5°: 30,88 dyn/cm (S., W.). Parachor: SU., *Soc.* **125**, 1186; SU., W. Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes: ACLY, *Ph. Ch.* **135**, 256.

Gibt bei der elektrolytischen Oxydation an einer Bleidioxyd-Anode in 2n-Schwefelsäure + Aceton unter Kühlung mit Wasser 3-Cyan-benzoesäure und andere Produkte (FICHTER, GRISARD, *Helv.* **4**, 938). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin oder Tetralin bei 110—130° und 20 Atm. Druck 3-Methyl-benzylamin und 3.3'-Dimethyl-dibenzylamin in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1999). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Acetanhydrid und folgenden Verseifung mit siedender Salzsäure erhält man nur 3-Methyl-benzylamin (CAROTHERS, BICKFORD, HURWITZ, *Am. Soc.* **49**, 2912). Beim Behandeln mit Brom bei 160° entsteht 3-Brommethyl-benzonitril (POGGI, *R. A. L.* [6] **2**, 425). Gibt beim Leiten mit Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° m-Toluylsäure (MAILHE, *C. r.* **171**, 246; *Bl.* [4] **27**, 755). Liefert mit 1 Mol wasserfreiem Hydrazin bei 5-stdg. Kochen 3.6-Di-m-tolyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin, bei längerem Kochen 4-Amino-3.5-di-m-tolyl-1.2.4-triazol (E. MÜLLER, HERRDEGEN, *J. pr.* [2] **102**, 141, 143). Gibt mit Thiobenzamid in Äther bei Gegenwart von Chlorwasserstoff N-Thiobenzoyl-m-tolamidin oder N-[Thio-m-toluyl]-benzamidin (S. 327) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 288; *C.* **1928** I, 1764).

3-Trifluormethyl-benzoesäure, $3^1.3^1.3^1$-Trifluor-m-toluylsäure $C_8H_5O_2F_3 = CF_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 478). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 805,9 kcal/Mol (aus den Messungen von SWARTS, *R.* **25**, 423; *C.* **1906** II, 1567 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 547). — Giftwirkung auf Frösche: LEHMANN, *Ar. Pth.* **130**, 250; *C.* **1928** I, 3088.

3-Chlormethyl-benzoesäure, 3^1-Chlor-m-toluylsäure, 3-Carboxy-benzylchlorid $C_8H_7O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 479). F: 137,5—138,5° (OLIVIER, *R.* **42**, 518). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Alkohol bei 30° und 83,1°: O., *R.* **42**, 518, 776.

Äthylester, 3-Carbäthoxy-benzylchlorid $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandlung von 3-Chlormethyl-benzoylchlorid mit Alkohol (MORGAN, PORTER, *Soc.* **1926**, 1258; TITLEY, *Soc.* **1928**, 2582). — Kp_{25}: 168—169° (T.).

3-Chlormethyl-benzoylchlorid $C_8H_6OCl_2 = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Durch Chlorieren von m-Toluylsäurechlorid bei 160—165° (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2582; vgl. MORGAN, PORTER, *Soc.* **1926**, 1258). — Kp_{20}: 149—150° (T.).

3-Chlormethyl-benzonitril, 3-Cyan-benzylchlorid $C_8H_6NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 479). F: 67,4—67,8° (OLIVIER, *R.* **42**, 518). — Liefert beim Kochen mit Natriumthiosulfat in 50%igem Alkohol das Natriumsalz der 3-Cyan-benzylthioschwefelsäure (Syst. Nr. 1072) (POGGI, *R. A. L.* [6] **2**, 427 Anm. 1).

3-Dichlormethyl-benzoesäure, $3^1.3^1$-Dichlor-m-toluylsäure, 3-Carboxy-benzylidenchlorid $C_8H_6O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Dichlormethyl-benzoylchlorid mit Ameisensäure auf 75° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2212). — Prismen (aus Chloroform oder Benzol). F: 132°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol.

Äthylester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gleicht dem 2-Dichlormethyl-benzoesäure-äthylester (S. 321) (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2212).

3-Dichlormethyl-benzoylchlorid $C_8H_5OCl_3 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Man chloriert m-Toluylchlorid bei 160—210° unter Ausschluß von Wasser in hellem Licht bis zur Aufnahme von 2 Atomen Chlor (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2210, 2212). — Nadeln. F: 48—49°. Kp_{765}: 280° bis 282°. — Gibt beim Erwärmen mit Ameisensäure auf 75° 3-Dichlormethyl-benzoesäure. Liefert beim Kochen mit Calciumcarbonat in Wasser Isophthalaldehydsäure.

3-Trichlormethyl-benzoesäure, $3^1.3^1.3^1$-Trichlor-m-toluylsäure, 3-Carboxy-benzotrichlorid $C_8H_5O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Trichlormethyl-benzoyl-

chlorid mit Ameisensäure auf 70—75° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2214). — Blättchen. F: 142°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Ameisensäure.

Methylester $C_9H_7O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln von angenehmem Geruch (aus Aceton + Methanol). F: 55° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2213). Sehr leicht löslich in Aceton.

3-Trichlormethyl-benzoylchlorid $C_8H_4OCl_4 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Bei längerem Chlorieren von m-Toluylchlorid im hellen Licht bei 160—240° unter Ausschluß von Wasser (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2212, 2213). — Öl. Kp_{754}: 287°. — Liefert bei der Verseifung mit siedender Natronlauge Isophthalsäure. Beim Erwärmen mit Ameisensäure auf 70—75° erhält man 3-Trichlormethyl-benzoesäure (D., P., *Soc.* 121, 2214).

5-Brom-3-methyl-benzoesäure, 5-Brom-m-toluylsäure $C_8H_7O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 5-Brom-m-xylol mit verd. Salpetersäure (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. čsl. Lékárn.* 7, 262; *C.* 1928 I, 1170; *Chem. Abstr.* 22, 4504). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 178°. Löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol und in Äther, Chloroform und Benzol.

[Strukturformel: CO_2H; Br; CH_3]

3-Brommethyl-benzoesäure, 3[1]-Brom-m-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (E I 191). *B.* Beim Erwärmen von 3-Brommethyl-benzoylbromid mit 80%iger Ameisensäure auf 30—35° (SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, *Soc.* 125, 1315). — F: 150°. — Geschwindigkeit der Reduktion durch konstantsiedende Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei 110°: SH., H., SL. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Alkohol bei 76°: SH., H., SL.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 191). *B.* Beim Eingießen von geschmolzenem 3-Brommethyl-benzoylbromid in Alkohol (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2210). — Kp_{30}: 174—176°. Riecht säuerlich.

3-Brommethyl-benzoylbromid $C_8H_6OBr_2 = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot COBr$. *B.* Beim Behandeln von m-Toluylsäurechlorid mit Brom bei 185—195° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2210). — F: 23—25° (SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, *Soc.* 125, 1314). Kp_{22}: 167° (D., P.); Kp_{14}: 160—165° (SH., H., SL.).

3-Brommethyl-benzonitril, 3-Cyan-benzylbromid $C_8H_6NBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von m-Tolunitril mit 2 Atomen Brom bei 160—200° (v. BRAUN, REICH, *A.* 445, 237; POGGI, *R. A. L.* [6] 2, 425). Bei der Einw. von Natriumbromid auf 3-Chlormethyl-benzonitril in alkoh. Lösung (P.). — Prismen (aus Alkohol). F: 94—95,5° (P.), 93° (v. BR., R.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther und Benzol (P.).

4.6-Dibrom-3-methyl-benzoesäure, 4.6-Dibrom-m-toluylsäure $C_8H_6O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel (H 480). *B.* Beim Kochen von 4.6-Dibrom-m-xylol mit verd. Salpetersäure (ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] 102, 341). — Krystalle (aus verd. Salpetersäure). F: 174°. Schwer löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. — Wird durch Permanganat in alkal. Lösung zu 4.6-Dibrom-isophthalsäure oxydiert. Liefert beim Kochen mit Phenol und Kaliumhydroxyd in Gegenwart von etwas Kupferpulver 4-Brom-6-phenoxy-3-methyl-benzoesäure. — $KC_8H_5O_2Br_2$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

[Strukturformel: CO_2H; Br; CH_3; Br]

Methylester $C_9H_8O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Angenehm riechende Krystalle (aus Petroläther). F: 43° (ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] 102, 342). Kp_{758}: 203—206°. Sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4.6-Dibrom-3-methyl-benzamid $C_8H_7ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 188° (ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] 102, 342). Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Petroläther.

3-Jodmethyl-benzonitril, 3-Cyan-benzyljodid $C_8H_6NI = CH_2I \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 3-Chlormethyl-benzonitril mit Kaliumjodid in Alkohol (POGGI, *R. A. L.* [6] 2, 426). — Schwach tangartig riechende Prismen (aus Alkohol). F: 113—114°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Äther.

4-Nitro-3-methyl-benzoesäure, 4-Nitro-m-toluylsäure $C_8H_7O_4N$, Formel I (H 481; E I 192). *B.* Neben 4-Nitro-isophthalsäure und sehr wenig 6-Nitro-3-methyl-benzoesäure bei der Oxydation von 4-Nitro-m-xylol mit Calciumpermanganat in siedendem Wasser (AXER, *M.* 41, 155). Bei der Oxydation von 6-Nitro-1-methyl-3-äthyl-benzol mit heißer verdünnter Salpetersäure (MAILHE, *C. r.* 173, 161; *Bl.* [4] 29, 714). — F: 218,5—219° (korr.) (A.), 211° (M.). — Geht bei weiterer Oxydation mit Calciumpermanganat in 4-Nitro-isophthalsäure über (A.).

[Strukturformeln: I. CO_2H; CH_3; NO_2 — II. CO_2H; O_2N; CH_3]

6-Nitro-3-methyl-benzoesäure, 6-Nitro-m-toluylsäure $C_8H_7O_4N$, Formel II (H 482). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 133—134,5° (AXER, *M.* 41, 156). Leicht löslich in Wasser. — Gibt bei weiterer Oxydation 4-Nitro-isophthalsäure.

3-Methyl-thiobenzamid, Thio-m-toluylsäure-amid $C_8H_9NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH_2$. Gelbe Krystalle. F: 89° (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 283; *C.* 1928 I, 1764). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. — Liefert in Gegenwart von Chlorwasserstoff in Äther mit m-Tolunitril N-[Thio-m-toluyl]-m-tolamidin (s. u.) und reagiert analog mit Benzonitril unter Bildung der nachfolgenden Verbindung, während bei der Umsetzung mit p-Tolunitril Thio-p-toluylsäure-amid, m-Tolunitril und geringe Mengen N-[Thio-m-toluyl]-p-tolamidin oder N-[Thio-p-toluyl]-m-tolamidin (S. 337) entstehen. — $2C_8H_9NS + HgCl_2$. F: 183—186° (Zers.) (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 305; *C.* 1928 I, 1765).

N-Thiobenzoyl-m-tolamidin oder **N-[Thio-m-toluyl]-benzamidin** $C_{15}H_{14}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_5$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther auf Benzonitril und Thio-m-toluylsäure-amid oder auf m-Tolunitril und Thiobenzamid (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 288; *C.* 1928 I, 1764). — Rotes Harz. — Liefert bei der Oxydation mit Jod 3(oder 5)-Phenyl-5(oder 3)-m-tolyl-1.2.4-thiodiazol. — Hydrochlorid $C_{15}H_{14}N_2S + HCl$. Orangerot. F: 135°. — Hydrobromid $C_{15}H_{14}N_2S + HBr$. Orangerote Krystalle. F: 136°. — Pikrat $C_{15}H_{14}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Krystalle. F: 140°.

N-[Thio-m-toluyl]-m-tolamidin, „m-Toluimino-isothio-m-toluamid" $C_{16}H_{16}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus m-Tolunitril und Thio-m-toluylsäure-amid bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 283; *C.* 1928 I, 1764). — Rote Krystalle. F: 58°. — Gibt bei der Oxydation mit Jod oder Quecksilberoxyd in Alkohol 3.5-Di-m-tolyl-1.2.4-thiodiazol. Liefert bei der Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure N-[3-Methyl-benzyl]-m-tolamidin (Syst. Nr. 1704). Mit Äthyljodid erhält man das Hydrojodid des „S-Äthyl-m-toluimino-isothio-m-toluamids" (s. u.). — Hydrochlorid. Orangerot. F: 114° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 283). — $C_{16}H_{16}N_2S + HgCl_2$. F: 110°; zersetzt sich bei 159° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 311; *C.* 1928 I, 1765). — $2C_{16}H_{16}N_2S + H_2PtCl_6$. F: 121° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 283). — Pikrat. Orangegelbe Krystalle. F: 145° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 283).

„S-Äthyl-m-toluimino-isothio-m-toluamid" $C_{18}H_{20}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(S\cdot C_2H_5):N\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N-[Thio-m-toluyl]-m-tolamidin und Äthyljodid (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 284; *C.* 1928 I, 1764). — Hellgelbes Harz. — Zersetzt sich langsam unter Bildung von Äthylmercaptan und 2.4.6-Tri-m-tolyl-1.3.5-triazin. — Hydrojodid $C_{18}H_{20}N_2S + HI$. Gelb. F: 136°.

5. ***4-Methyl-benzoesäure, p-Toluylsäure*** $C_8H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 483; E I 192). Die in der Formel angegebene Stellungsbezeichnung wird in diesem Handbuch in den von p-Toluylsäure abgeleiteten Namen gebraucht. — *B.* Beim Leiten von 4-Chlor-toluol und feuchtem Kohlenoxyd über auf Bimsstein aufgebrachte erhitzte Metall-Katalysatoren (DIETERLE, ESCHENBACH, *Ar.* 1927, 193). Entsteht aus p-Xylol beim Belichten an der Luft in Gegenwart von Anthrachinon (ECKERT, D.R.P. 383030; *Frdl.* 14, 442), beim Belichten in Gegenwart von Chlorpikrin (PIUTTI, BADOLATO, *R. A. L.* [5] 33 I, 478), beim Erhitzen mit Luft in Gegenwart von Sodalösung auf 250° unter 60 Atm. Druck (F. FISCHER, D.R.P. 364442; *C.* 1923 II, 911; *Frdl.* 14, 439) sowie in geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation in 0,5 n-Schwefelsäure an einer Bleidioxyd-Anode bei 70° (FICHTER, RINDERSPACHER, *Helv.* 9, 1098). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von p-Cymol mit Luft und Sodalösung auf 210° unter Druck (SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 4, 329; *C.* 1921 I, 537), beim Behandeln von p-Cymol mit Salpeterschwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen (HALSE, DEDICHEN, ASCHAN, zit. bei ALFTHAN, *B.* 53, 83, 84) und bei der Oxydation von p-Cymol mit Chromschwefelsäure bei 100° (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* 53/54, 729). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 4-Methyl-benzylalkohol mit Schwefel in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 190—200° (SZPERL, *Roczniki Chem.* 6, 736; *C.* 1927 I, 2985). Beim Kochen von Trichlormethyl-p-tolyl-keton mit verd. Natronlauge (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] 123, 319). Beim Leiten von p-Tolunitril und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° (MAILHE, *C. r.* 171, 246; *Bl.* [4] 27, 755). Neben Hydroterephthalsäuren bei der Reduktion von Terephthalsäure mit Natriumamalgam in alkal. Lösung, besonders bei p_H 9—9,8 (WILLSTÄTTER, SEITZ, BUMM, *B.* 61, 884, 886; vgl. BAEYER, *A.* 245 [1888], 143). — Darstellung durch Kochen von p-Cymol mit verd. Salpetersäure (H 483): TULEY, MARVEL, *Org. Synth.* 27 [1947], 86.

(Formel: CO_2H in Stellung 1, Ring 1–6, CH_3 in Stellung 4 (4[1]) (ω))

F: 179,6° (ANDREWS, LYNN, JOHNSTON, *Am. Soc.* 48, 1286). Molekularwärme der festen p-Toluylsäure zwischen 25° (39,3 cal) und dem Schmelzpunkt (62,7 cal) und der flüssigen p-Toluylsäure zwischen dem Schmelzpunkt (76,8 cal) und 225°: A., L., J., *Am. Soc.* 48, 1281, 1286.

Schmelzwärme: 5,430 kcal/Mol (A., L., J.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 923,2 kcal/Mol (REYER in *Landolt-Börnst.* E I 874). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: MARCHLEWSKI, MAYER, *Bl. Acad. polon.* [A] **1929**, 177; *C.* **1929** II, 2152.

Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,0345 g in 100 cm³ Lösung (PAUL, *Ph. Ch.* **14** [1894], 111; FÜHNER, *B.* **57**, 513); bei 100°: 1,16 g in 100 g Lösung (SIDGWICK, *Soc.* **117**, 401). Bei 14° lösen sich in je 100 g o-, m- und p-Xylol 1,05, 0,91 und 1,47 g p-Toluylsäure (CHAPAS, *C. r.* **174**, 611). Verteilung zwischen Wasser und Toluol und zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* **33**, 1961, 1973; zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Versl. Akad. Amsterdam* **20** [1911/12], 565. Flockende Wirkung des p-Toluat-Ions auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786. Schmelzdiagramm des Systems mit 4-Nitro-benzoesäure: JOHNSTON, JONES, *J. phys. Chem.* **32**, 602. Tripelpunkt des Systems mit Wasser: ca. 142° (SIDGWICK, *Soc.* **117**, 401). Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, S. 17; *C.* **1928** I, 166. Zusammensetzung des Dampfes über der gesättigten wäßrigen Lösung beim Siedepunkt (Flüchtigkeit mit Wasserdampf): SIDGWICK, *Soc.* **117**, 401; vgl. a. VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3144; *C.* **1928** I, 167. Adsorption an Tierkohle aus Alkohol: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 2708. **Erstarrte Schmelzen aus** Borsäure und wenig p-Toluylsäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 1503. Ionenbeweglichkeit in Alkohol: ULICH, *Fortsch. Ch. Phys.* **18** [1924/26], 605. Elektromotorische Kraft der Kette $Ag \left| \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2Ag_{fest} CH_3\cdot CO_2Na \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H_{fest} CH_3\cdot CO_2H \end{matrix} \right| H_2$ bei 25°: RØRDAM, *Ph. Ch.* **99**, 493; *Medd. Danske Vid. Selsk.* **3**, 22; *C.* **1922** III, 46.

Zur Bildung von Terephthalsäure bei der anodischen Oxydation (H 483) vgl. FICHTER, GRISARD, *Helv.* **4**, 934; ALLMAND, PUTTICK, *Trans. Farady Soc.* **23**, 641; *C.* **1928** I, 805. Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in alkal. Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 656; *C.* **1931** II, 428. p-Toluylsäure liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig bei 70° und 3 Atm. Überdruck cis- und trans-Hexahydro-p-toluylsäure (SKITA, *A.* **431**, 25). Bei der Einw. von Magnesiumpulver und Jod in Äther + Benzol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht hauptsächlich 4.4'-Dimethylbenzil (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **50**, 2766). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (50% SO_3) auf 170—180° und Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 250—270° 3.5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure (ASAHINA, ASANO, *B.* **66** [1933], 687; CHARLESWORTH, ROBINSON, *Soc.* **1934**, 1531; vgl. a. SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **186**, 1498). Beim Erhitzen von p-Toluylsäure mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 250—260° und Verschmelzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumhydroxyd bei 210—220° erhält man nach CHARLESWORTH, ROBINSON (*Soc.* **1934**, 1531) 3-Oxy-benzoesäure, nach MITTER, GUPTA (*J. indian chem. Soc.* **5** [1928], 26) eine Verbindung vom Schmelzpunkt 176°. p-Toluylsäure liefert beim Kochen mit überschüssigem Thionylchlorid p-Toluylchlorid (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 32; MORGAN, COULSON, *Soc.* **1929**, 2208); beim Aufbewahren mit $^1/_2$ Mol Thionylchlorid in kaltem Pyridin erhält man p-Toluylsäure-anhydrid (BARNETT, COOK, *Chem. N.* **129**, 191; *C.* **1924** II, 2143). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104, 123; *C.* **1926** I, 80.

p-Toluylsäure hemmt die Wirkung der Kartoffel-Tyrosinase (LANDSTEINER, VAN DER SCHEER, *C.* **1929** I, 2543). Weitere Angaben über das pharmakologische Verhalten bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 391.

Hydroxylaminsalz $NH_3\cdot OH + C_8H_8O_2$. Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 128° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Natriumsalz $NaC_8H_7O_2$. Dichte und Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 24°: DE GARCÍA, *An. Soc. quim. arg.* 8 [1920], 385. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 113. — Thallium(I)-salz. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 317° (korr.) (WALTER, *B.* **59**, 970).

Funktionelle Derivate der p-Toluylsäure.

p-Toluylsäure-methylester $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 484; E I 193). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von p-Tolunitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 171).

p-Toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 484; E I 193). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von p-Tolunitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 171). — Kp: 231—232° (MAYER, SCHULZE, *B.* **58**, 1469); Kp_{16}: 116° (KINDLER, *A.* **450**, 19). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Alkalilaugen bei 30°: CASHMORE, MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **121**, 250; K., *A.* **450**, 19; *Ar.* **1929**, 543; bei 45°: MCC., SC., SETTLE, *Soc.* **121**, 2315. Liefert mit Äthylamin beim

Überleiten über Aluminiumoxyd bei 440—450° p-Toluylsäure-äthylamid, bei 500° p-Tolunitril (MAILHE, *C. r.* **170**, 814; *A. ch.* [9] **13**, 225).

p-Toluylsäure-[d-octyl-(2)-ester], p-Toluat des rechtsdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. Kp_{19}: 184° (RULE, *Soc.* **1928**, 183).

p-Toluylsäure-[l-octyl-(2)-ester], p-Toluat des linksdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. D_4^{20}: 0,9492; $D_4^{49,5}$: 0,9264; $D_4^{80,3}$: 0,9025 (RULE, Mitarb., *Soc.* **1928**, 185). $\alpha_D^{22,2}$: —39,45° (l = 10 cm); Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 21,8° und 98,7° und 435,8—589,3 mμ: R., Mitarb.

p-Toluylsäure-phenylester $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ (H 484; E I 193). *B.* Bei kurzem Erwärmen von p-Toluylsäure-anhydrid mit wäßr. Phenol-Lösung und 10%iger Natronlauge auf 95° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 1005).

p-Toluylsäure-p-tolylester $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluylsäureanhydrid und p-Kresol bei kurzem Aufkochen oder beim Erwärmen mit verd. Natronlauge auf 95° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 436, 1005). — Tafeln (aus Alkohol). F: 91—92°.

p-Toluylsäure-β-naphthylester, Tolu-β-naphthol $C_{18}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. Krystallpulver (aus Alkohol). F: 137° (ÖSTLING, *C.* **1921** I, 620). Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser.

Resorcin-bis-[4-methyl-benzoat], Resorcin-di-p-toluat $C_{22}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Analog p-Toluylsäure-phenylester (s. o.) (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 1005). — Prismen (aus Alkohol). F: 137—138°.

o-Toluylsäure-[4-brom-phenacylester] $C_{16}H_{13}O_3Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erwärmen von p-Toluylsäure mit 4.ω-Dibrom-acetophenon und Soda in verd. Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* **42**, 1050). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 153°. Löslichkeit in verd. Alkohol: J., R.

Bz 2-p-Toluyloxy-benzanthron $C_{25}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Bz 2-Oxy-benzanthron (E II 8, 243) mit p-Toluylchlorid auf 160° (I. G. Farbenind., D.R.P. 455955; *Frdl.* **16**, 1407). — Gelbbraune Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 212—213°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe und brauner Fluorescenz. — Liefert beim Verschmelzen mit Aluminiumchlorid und Natriumchlorid bei 220—240° 1-Oxy-5″-methyl-[dibenzo-1′.2′:3.4;1″.2″:8.9-pyren-chinon-(5.10)] (E II 8, 430).

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O$ … O

p-Toluylsäure-anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO)_2O$ (H 485; E I 193). *B.* Entsteht aus p-Toluylsäure beim Aufbewahren mit $^1/_2$ Mol Thionylchlorid in eiskaltem Pyridin (BARNETT, COOK, *Chem. N.* **129**, 191; *C.* **1924** II, 2143), beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 432) und bei der Einw. von Acetylchlorid oder von 4-Brombenzoylchlorid auf das Natriumsalz (AU., TH., *B.* **57**, 434). — F: 98° (AU., TH.). — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Alkohol bei 60°: RULE, PATERSON, *Soc.* **125**, 2162.

p-Toluylsäure-chlorid, 4-Methyl-benzoylchlorid, p-Toluylchlorid $C_8H_7OCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot COCl$ (H 486; E I 193). Darstellung aus p-Toluylsäure durch Kochen mit Thionylchlorid: SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 32; MORGAN, COULSON, *Soc.* **1929**, 2208; durch Behandlung mit Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid: GASTALDI, *G.* **51** II, 301 Anm. 1. — Kp: 214—218° (RAIFORD, LANKELMA, *Am. Soc.* **47**, 1120 Anm. 32); Kp_{760}: 182—185° (M. MEYER, *Chem. N.* **124** [1922], 377); Kp_{36}: 125° (MO., C.); Kp_{16}: 101—102° (SCH., B.). — Liefert beim Chlorieren je nach den Bedingungen 4-Dichlormethyl-benzoylchlorid oder 4-Trichlormethyl-benzoylchlorid (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2210, 2212, 2214). Gibt beim Behandeln mit 2 Atomen Brom bei 185—190° 4-Brommethyl-benzoylchlorid, 4-Brommethyl-benzoylbromid und ein Gemisch von 4-Dibrommethyl-benzoylchlorid und -bromid (?), das sich mit Alkohol zu 4-Dibrommethyl-benzoesäureäthylester umsetzt (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2581). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 50%iges wäßriges Aceton bei 0°: BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 524. Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkohol bei 0°: NORRIS, *Ph. Ch.* **130**, 665; mit Isopropylalkohol bei 25°: N., GREGORY, *Am. Soc.* **50**, 1814.

p-Toluylsäure-bromid, 4-Methyl-benzoylbromid, p-Toluylbromid $C_8H_7OBr = CH_3\cdot C_6H_4\cdot COBr$. *B.* Analog o-Toluylbromid (S. 319) (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 609). — Kp_{42}: 145—149°.

p-Toluylsäure-amid, 4-Methyl-benzamid $C_8H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ (H 486; E I 193). *B.* Bei 12-stdg. Aufbewahren einer Lösung von p-Tolunitril in konz. Schwefelsäure (SKITA, *A.* **431**, 24). — F: 180° [1]). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung bei 50° das Amid der flüssigen Hexahydro-p-toluylsäure (S. 12).

[1]) Dieser Schmelzpunkt unterscheidet sich erheblich von den im Hauptwerk und Ergänzungswerk I und auch von den nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] angegebenen Schmelzpunkten des p-Toluylsäure-amids, zeigt jedoch Ähnlichkeit mit dem der p-Toluylsäure.

p-Toluylsäure-äthylamid $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ (H 487). *B.* Aus p-Toluylsäure-äthylester und Äthylamin beim Überleiten über Aluminiumoxyd bei 440—450° (MAILHE, *C. r.* **170**, 814; *A. ch.* [9] **13**, 225).

p-Toluylsäure-diäthylamid $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Toluylsäurechlorid und Diäthylamin in Benzol (MAXIM, *C.* **1929** II, 2324; *Chem. Abstr.* **24** [1930], 94). — F: 54°. Kp_{17}: 163°. D_4^{20}: 0,990 (unterkühlt). Refraktion und Dispersion: M. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin.

p-Toluyl-l(—)-asparagin $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Schütteln von l(—)-Asparagin mit p-Toluylchlorid und Natronlauge (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] **7**, 928). — Nadeln. F: 192° (Zers.). $[M]_D^{20}$: +43,2°.

4-Methyl-benziminomethyläther, p-Toliminomethyläther $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$ (H 488). Geht bei jahrelangem Aufbewahren unter Luftabschluß in 2.4.6-Tri-p-tolyl-1.3.5-triazin (Syst. Nr. 3818) über (JOHNSON, BASS, *Am. Soc.* **44**, 1343).

p-Toluylsäurenitril, p-Tolunitril $C_8H_7N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 489; E I 194). *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine mit Aluminiumchlorid versetzte Lösung von Toluol in Schwefelkohlenstoff (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* **3**, 266). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Brom-toluol mit Kupfer(I)-rhodanid, Pyridin und wenig Wasser im Rohr auf 220—250° und Destillieren des Reaktionsprodukts im Vakuum (ROSENMUND, HARMS, *B.* **53**, 2234). Beim Überleiten von p-Toluylsäure-äthylester und Äthylamin über Aluminiumoxyd bei 500° (MAILHE, *C. r.* **170**, 814; *A. ch.* [9] **13**, 225). Durch Umsetzung von p-Toluoldiazoniumchlorid mit Kaliumnickel(I)-cyanid-Lösung (KORCZYNSKI, MROZINSKI, VIELAU, *C. r.* **171**, 183; Ko., FANDRICH, *C. r.* **183**, 422).

F: 29° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **127**, 2522). Rhythmische Krystallisation beim Erstarren der Schmelze: SCHUBERT, *Koll.-Z.* **35**, 219; *C.* **1925** I, 941. D_4^t zwischen 43° (0,971) und 93,5° (0,931): SU., W. Oberflächenspannung bei 51,5°: 34,32, bei 67,5°: 32,67, bei 82,5°: 31,05, bei 96°: 29,84 dyn/cm (SU., W.). Parachor: SU., *Soc.* **125**, 1186; SU., W. Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes: ACLY, *Ph. Ch.* **135**, 257. Schmelzdiagramm des Systems mit Berylliumchlorid s. u. p-Tolunitril hemmt die Autoxydation von Benzaldehyd (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 688).

Verändert sich nicht bei jahrelangem Aufbewahren (JOHNSON, BASS, *Am. Soc.* **44**, 1342). Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxyd-Anoden in 2n-Schwefelsäure + Aceton unter Kühlung mit Wasser 4-Cyan-benzoesäure und geringe Mengen Terephthalsäure (FICHTER, GRISARD, *Helv.* **4**, 933). p-Tolunitril gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in absol. Alkohol oder Äther bei gewöhnlicher Temperatur 4-Methyl-benzylamin und [4-Methyl-benzyliden]-[4-methyl-benzyl]-amin (MIGNONAC, *C. r.* **171**, 116); in Gegenwart von Nickel in Dekalin oder Tetralin bei 110—130° und 20 Atm. Druck (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1999) oder in Gegenwart von Platinoxyd in Alkohol oder Eisessig (CAROTHERS, JONES, *Am. Soc.* **47**, 3055) bilden sich je nach den Bedingungen wechselnde Mengen 4-Methyl-benzylamin und 4.4'-Dimethyl-dibenzylamin. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Acetanhydrid erhält man Acetyl-4-methyl-benzylamin (C., J.). p-Tolunitril liefert bei der Einw. von wasserfreiem Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Verseifung des Reaktionsprodukts p-Toluylaldehyd (STEPHEN, *Soc.* **127**, 1877; SHOESMITH, RUBLI, *Soc.* **1927**, 3103).

Beim Einleiten von Chlor in p-Tolunitril (vgl. H 489) erhält man neben 4-Cyan-benzylchlorid mit der Temperatur zunehmende Mengen 4-Cyan-benzylidenchlorid (BARKENBUS, HOLTZCLAW, *Am. Soc.* **47**, 2190). Beim Leiten von p-Tolunitril und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° bildet sich p-Toluylsäure (MAILHE, *C. r.* **171**, 246; *Bl.* [4] **27**, 755). Geschwindigkeit der Addition von Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung unter 1,75 Atm. Druck bei 60,6°: KINDLER, *A.* **450**, 12; *Ar.* **1929**, 547. Liefert beim Kochen mit wasserfreiem Hydrazin 3.6-Di-p-tolyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (MÜLLER, HERRDEGEN, *J. pr.* [2] **102**, 140).

Beim Behandeln von p-Tolunitril mit Thiobenzamid und Chlorwasserstoff in Äther erhält man Thio-p-toluylsäure-amid, Benzonitril und wenig N-Thiobenzoyl-p-tolamidin oder N-[Thio-p-toluyl]-benzamidin (S. 336) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 279, 286; *C.* **1928** I, 1764); p-Tolunitril reagiert analog mit Thio-m-toluylsäure-amid unter Bildung von Thio-p-toluylsäure-amid, m-Tolunitril und geringen Mengen N-[Thio-m-toluyl]-p-tolamidin oder N-[Thio-p-toluyl]-m-tolamidin (S. 337) (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 288; *C.* **1928** I, 1764), während man bei der Umsetzung mit Thio-p-toluylsäure-amid geringe Mengen N-[Thio-p-toluyl]-p-tolamidin erhält (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 282; *C.* **1928** I, 1764).

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 392.

Verbindung mit Kupfer(I)-chlorid. Krystalle (MAILHE, *C. r.* **170**, 814; *A. ch.* [9] **13**, 225). — Verbindung mit Berylliumchlorid $2C_8H_7N + BeCl_2$. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Benzin (FRICKE, RODE, *Z. anorg. Ch.* **152**, 354). Wird durch Wasser langsam zersetzt. — Das Schmelzdiagramm des Systems p-Tolunitril-Beryllium-

chlorid läßt auf die Existenz von Verbindungen aus Berylliumchlorid und 3, 4, 5 und 7 Mol p-Tolunitril schließen (F., R., *Z. anorg. Ch.* **168**, 37).

4-Methyl-benzamidin, p-Tolamidin $C_8H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ (H 489; E I 194). *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus p-Tolunitril und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (CORNELL, *Am. Soc.* **50**, 3315). Beim Kochen von 3-p-Tolyl-1.2.4-oxdiazolon-(5) (Syst. Nr. 4548) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, *G.* **53**, 821). — Liefert beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung N-Chlor-p-tolamidin (ROBIN, *C. r.* **177**, 1306), mit Natriumhypojodit-Lösung N-Jod-p-tolamidin (R., *A. ch.* [9] **16**, 138). Bei der Umsetzung mit Diäthyloxalat in Wasser, mit Oxalylchlorid oder mit Oxamidsäureäthylester in Äther erhält man 4.5-Dioxo-2-p-tolyl-Δ^1-imidazolin (Syst. Nr. 3592) (MITTER, SINHA, *J. indian chem. Soc.* **3**, 403; *C.* **1927** I, 1470). Gibt in Natriumäthylat-Lösung mit Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester 2-p-Tolyl-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5)-äthylester (M., BARDHAN, *Soc.* **123**, 2183), mit Äthoxymethylen-cyanessigsäure-äthylester 2-p-Tolyl-5-cyan-pyrimidon-(4) (Syst. Nr. 3696) (M., PALIT, *J. indian chem. Soc.* **2**, 63; *C.* **1926** I, 118). — Kaliumsalz $KC_8H_9N_2$. Krystalle. Löslich in flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (CORNELL, *Am. Soc.* **50**, 3315). — Carbonat $C_8H_{10}N_2 + H_2CO_3$. Blättchen. F: 127—128° (Zers.) (P., Z.-L.). An der Luft beständig. — Pikrat $C_8H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 224—225° (Zers.) (P., Z.-L.).

N-Thiobenzoyl-p-tolamidin oder **N-[Thio-p-toluyl]-benzamidin** $C_{15}H_{14}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_5$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ s. S. 336.

N-[Thio-m-toluyl]-p-tolamidin oder **N-[Thio-p-toluyl]-m-tolamidin** $C_{16}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ s. S. 337.

N-Chlor-p-tolamidin $C_8H_9N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NHCl$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf p-Tolamidin (ROBIN, *C. r.* **177**, 1306). — F: 96°.

N-Jod-p-tolamidin $C_8H_9N_2I = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NHI$. *B.* Beim Behandeln von p-Tolamidin mit Jod und Natronlauge (ROBIN, *A. ch.* [9] **16**, 138). — Hellgelb. F: 134—135° (Zers.). Löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Wird durch Alkohol und Äther unter Bildung von Jodoform zersetzt.

4-Methyl-benzhydroximsäurechlorid $C_8H_8ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl:N \cdot OH$. *B.* Durch Behandeln von α-p-Toluylaldoxim mit Nitrosylchlorid in Äther unter Kühlung (RHEINBOLDT, *A.* **451**, 169). — Nadeln (aus Ligroin). F: 69—70°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Eisessig, Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

p-Toluylsäure-hydrazid, p-Toluylhydrazin $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 494; E I 195). *B.* Aus p-Toluylsäure-anhydrid und 50%igem Hydrazinhydrat bei 0° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 436). — Prismen (aus Ligroin). F: 116° (AU., TH.). — Liefert beim Eintragen in eine Lösung von 2 Mol Kaliumferricyanid in 10 Mol Ammoniak N.N'-Di-p-toluyl-hydrazin und p-Toluylaldehyd (KALB, GROSS, *B.* **59**, 732).

N-Benzoyl-N'-p-toluyl-hydrazin $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylhydrazin und p-Toluylchlorid in siedendem Benzol (GILBERT, *Am. Soc.* **49**, 289). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 220—221° (korr.). — Liefert bei 5 Min. langem Erhitzen auf 450° Anilin und p-Toluidin, bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 350° 2-Phenyl-5-p-tolyl-1.3.4-oxdiazol.

N.N'-Di-p-toluylhydrazin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH—]_2$ (H 494). *B.* Aus p-Toluylsäure-anhydrid und unverdünntem Hydrazinhydrat bei 0° (AUTENRIETH, THOMAE, *B.* **57**, 436). Neben p-Toluylaldehyd beim Eintragen von p-Toluylhydrazin in eine Lösung von 2 Mol Kaliumferricyanid in 10 Mol Ammoniak (KALB, GROSS, *B.* **59**, 732). — F: 253—254° (AU., TH.). Ziemlich schwer löslich in Benzol und Chloroform (AU., TH.).

Substitutionsprodukte der p-Toluylsäure.

I. $CO_2 \cdot C_2H_5$ / Cl / CH_3 — II. CO_2H / Cl / CH_3

2-Chlor-4-methyl-benzoesäure-äthylester, 2-Chlor-p-toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl$, Formel I. $D_4^{21,4}$: 1,1591 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **148**, 18). $n_\alpha^{21,4}$: 1,5197; $n_{587,56}^{21,4}$: 1,5244; $n_\beta^{21,4}$: 1,5363; $n_\gamma^{21,4}$: 1,5468.

3-Chlor-4-methyl-benzoesäure, 3-Chlor-p-toluylsäure $C_8H_7O_2Cl$, Formel II (H 498). *B.* Bei der Oxydation von 2-Chlor-1-methyl-4-chlormethyl-benzol mit Permanganat (STEPHEN, SHORT, GLADDING, *Soc.* **117**, 524). — F: 195—197°.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 498). Kp_9: 129—130° (v. AUWERS, HARRAS, *Ph. Ch.* [A] **148**, 17). $D_4^{19,2}$: 1,1658. $n_\alpha^{19,2}$: 1,5206; $n_{587,56}^{19,2}$: 1,5253; $n_\beta^{19,2}$: 1,5374; $n_\gamma^{19,2}$: 1,5480.

4-Chlormethyl-benzoesäure, 4¹-Chlor-p-toluylsäure, 4-Carboxy-benzylchlorid $C_8H_7O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 498; E I 195). *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 4-Chlormethyl-benzonitril mit 50%iger Schwefelsäure auf 110—120° (BARKENBUS, HOLTZCLAW, *Am. Soc.* **47**, 2191). Bei 10-stdg. Erwärmen von 4-Chlormethyl-benzonitril oder 4-Brommethyl-benzonitril mit

konz. Salzsäure auf dem Dampfbad (CASE, *Am. Soc.* 47, 3004). — F: 202,5—203° (OLIVIER, *R.* 42, 517), 201—202° (C.), 199—200° (B., H.). — Gibt beim Kochen mit Wasser bis zur Lösung 4-Oxymethyl-benzoesäure (C.); bei kurzem Kochen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes entstehen 4-Chlormethyl-benzoesäure-[4-carboxy-benzylester] (Syst. Nr. 1072) und geringere Mengen 4-Oxymethyl-benzoesäure (B., H.). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Alkohol bei 30° und 83,1°: O., *R.* 42, 517, 776.

Äthylester, 4-Carbäthoxy-benzylchlorid $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 498). Gibt in siedender alkoholischer Lösung mit Natriumhydrosulfid 4-Carbäthoxy-benzylmercaptan und wenig 4.4′-Dicarbäthoxy-dibenzylsulfid, mit Natriumsulfid nur die letztgenannte Verbindung (BARKENBUS, FRIEDMAN, FLEGE, *Am. Soc.* 49, 2552).

4-Chlormethyl-benzonitril, 4-Cyan-benzylchlorid $C_8H_6NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 498; E I 195). Die Darstellung durch Chlorierung von p-Tolunitril nach MELLINGHOFF (*B.* 22 [1889], 3208; vgl. H 498 im Artikel 4-Chlormethyl-benzoesäure) erfolgt vorteilhafter bei 120—130° unter Belichtung (BARKENBUS, HOLTZCLAW, *Am. Soc.* 47, 2190; vgl. a. BLICKE, LILIENFELD, *Am. Soc.* 65 [1943], 2282). — Liefert beim Erhitzen mit Kupfer(II)-nitrat-Lösung im Rohr auf 105—110° 4-Cyan-benzaldehyd und 4-Cyan-benzoesäure (FICHTER, LAPIN, *Helv.* 12, 993). Gibt beim Behandeln mit Natriumhydrosulfid in siedendem Alkohol in Schwefelwasserstoff-Atmosphäre 4.4′-Dicyan-dibenzylsulfid und wenig 4-Cyan-benzylmercaptan (BARKENBUS, FRIEDMAN, FLEGE, *Am. Soc.* 49, 2552). Beim Kochen mit Natriumthiosulfat in 50%igem Alkohol erhält man das Natriumsalz der 4-Cyan-benzylthioschwefelsäure (Syst. Nr. 1072) (POGGI, *R. A. L.* [6] 2, 426).

4-Dichlormethyl-benzoesäure, 4¹.4¹-Dichlor-p-toluylsäure, 4-Carboxy-benzylidenchlorid $C_8H_6O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Dichlormethyl-benzoylchlorid mit Ameisensäure auf 70—75° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2211, 2212). — Nadeln (aus Ameisensäure), Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 151—158°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ameisensäure.

Äthylester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen von schwachem, angenehmem Geruch. F: 45—46° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2211, 2212).

4-Dichlormethyl-benzoylchlorid $C_8H_5OCl_3 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (E I 195). *B.* Durch Chlorierung von p-Toluylchlorid unter Ausschluß von Wasser bei 160—210° im hellen Licht bis zur Aufnahme von 2 Atomen Chlor (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2210, 2212). — Nadeln. F: 44—45°. Kp_{745}: 285—286°. — Gibt beim Erwärmen mit Ameisensäure auf 70—75° 4-Dichlormethyl-benzoesäure. Liefert beim Kochen mit Calciumcarbonat in Wasser Terephthalaldehydsäure.

4-Dichlormethyl-benzonitril, 4-Cyan-benzylidenchlorid $C_8H_5NCl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 499; E I 195). *B.* Neben 4-Cyan-benzylchlorid beim Einleiten von Chlor in p-Tolunitril bei ca. 210° (BARKENBUS, HOLTZCLAW, *Am. Soc.* 47, 2191).

4-Trichlormethyl-benzoesäure, 4¹.4¹.4¹-Trichlor-p-toluylsäure, 4-Carboxy-benzotrichlorid $C_8H_5O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Trichlormethyl-benzoylchlorid mit Ameisensäure auf 80—85° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2214). Beim Kochen von Dibenzoylperoxyd mit überschüssigem Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform (GELISSEN, D.R.P. 480362; *C.* 1929 II, 2832; *Frdl.* 16, 373; vgl. BOESEKEN, G., *R.* 48, 870; G., HERMANS, *B.* 58, 286 Anm. 7). — Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 196—197° (D., P.), 194—195° (B., G.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Ameisensäure (D., P.), löslich in Alkohol, Äther und Benzol (B., G.). — Spaltet beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Chlorwasserstoff ab (B., G.). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Terephthalsäure (B., G.). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid entsteht 4′.4″-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 1911) (G.).

Methylester $C_9H_7O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Angenehm fruchtartig riechende Tafeln (aus verd. Methanol). F: 55° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2214).

Äthylester $C_{10}H_9O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Schwach fruchtartig riechende Tafeln. F: 57° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2214).

4-Trichlormethyl-benzoylchlorid $C_8H_4OCl_4 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Bei längerem Einleiten von Chlor in p-Toluylchlorid im hellen Licht unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei 160—240° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2212, 2214). — Öl. Kp_{756}: 296° (Zers.). — Liefert mit Ameisensäure bei 80—85° 4-Trichlormethyl-benzoesäure, beim Kochen Terephthalsäure (D., P., *Soc.* 121, 2206, 2214).

4-Trichlormethyl-benzamid $C_8H_6ONCl_3 = CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 180° (DAVIES, PERKIN, *Soc.* 121, 2214).

2-Brom-4-methyl-benzoesäure, 2-Brom-p-toluylsäure $C_8H_7O_2Br$, Formel I (H 499). Liefert beim Behandeln mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure, zuletzt bei 150°, 2-Brom-3.5-dinitro-4-methyl-benzoesäure (LINDEMANN, PABST, *A.* **462**, 40).

2-Brom-4-methyl-benzonitril $C_8H_6NBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CN$ (H 499; E I 195). *B.* Durch Eintragen von diazotiertem 3-Brom-4-amino-toluol in Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung unter Einleiten von Wasserdampf (LINDEMANN, PABST, *A.* **462**, 39; vgl. CLAUS, KUNATH, *J. pr.* [2] **39** [1889], 486). — F: 52°. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure 2-Brom-3.5-dinitro-4-methyl-benzonitril.

3-Brom-4-methyl-benzoesäure-äthylester, 3-Brom-p-toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br$, Formel II. $D_4^{15,9}$: 1,3953 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 18). $n_\alpha^{15,9}$: 1,5414; $n_{587,56}^{15,9}$: 1,5465; $n_\beta^{15,9}$: 1,5594; $n_\gamma^{15,9}$: 1,5709.

I. (CO_2H; Br; CH_3) II. ($CO_2 \cdot C_2H_5$; Br; CH_3) III. (CO_2H; Br; Br; CH_3) IV. (CO_2H; Br; Br; CH_3)

4-Brommethyl-benzoesäure, 4¹-Brom-p-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (E I 195). *B.* Beim Erwärmen von 4-Brommethyl-benzoylbromid mit 80%iger Ameisensäure auf 30—35° (SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, *Soc.* **125**, 1315). Beim Kochen von 4-Cyan-benzylbromid mit konstantsiedender Bromwasserstoffsäure (CASE, *Am. Soc.* **47**, 3004). — Geschwindigkeit der Reduktion durch konstantsiedende Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei 110°: SH., H., SL. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßr. Alkohol bei 76°: SH., H., SL.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brommethyl-benzoylchlorid oder -bromid mit Alkohol (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2581). — Nadeln. F: 35—36°. Kp_{18}: 165°.

4-Brommethyl-benzoylchlorid $C_8H_6OClBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (E I 195). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von p-Toluylchlorid mit 2 Atomen Brom bei 185—190° (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2581). — Kp_{20}: 155—156°.

4-Brommethyl-benzoylbromid $C_8H_6OBr_2 = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot COBr$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von 2 Atomen Brom auf p-Toluylchlorid bei 185—190° (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2581; vgl. SHOESMITH, HETHERINGTON, SLATER, *Soc.* **125**, 1314). — F: 56°; Kp_{20}: 170° bis 171° (TI.).

4-Brommethyl-benzonitril, 4-Cyan-benzylbromid $C_8H_6NBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 499). *B.* Durch Bromierung von p-Tolunitril bei 180° im Licht (CASE, *Am. Soc.* **47**, 1144). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 4-Chlormethyl-benzoesäure, beim Kochen mit konstantsiedender Bromwasserstoffsäure 4-Brommethyl-benzoesäure (CASE, *Am. Soc.* **47**, 3004).

2.5-Dibrom-4-methyl-benzoesäure, 2.5-Dibrom-p-toluylsäure $C_8H_6O_2Br_2$, Formel III (H 500). *B.* Beim Kochen von 2.5-Dibrom-p-xylol mit verd. Salpetersäure (ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] **102**, 358).

2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure, 2.6-Dibrom-p-toluylsäure $C_8H_6O_2Br_2$, Formel IV (H 500). *B.* Beim Behandeln von 2.6-Dibrom-4-methyl-benzamid in 90%iger Schwefelsäure mit wäßr. Natriumnitrit-Lösung und Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser (BUNING, *R.* **40**, 345). — F: 186°. Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_9H_8O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dibrom-4-methyl-benzoylchlorid mit Natriummethylat-Lösung (BUNING, *R.* **40**, 350). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 48°.

2.6-Dibrom-4-methyl-benzoylchlorid $C_8H_5OClBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot COCl$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure und Phosphorpentachlorid in der Wärme (BUNING, *R.* **40**, 346). — Krystalle (aus Petroläther). F: 46°.

2.6-Dibrom-4-methyl-benzamid $C_8H_7ONBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 500). *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dibrom-4-methyl-benzonitril mit ca. 68%iger Schwefelsäure (BUNING, *R.* **40**, 343). — Blättchen (aus Petroläther), F: 149°; Krystalle mit $5C_6H_6$ (aus Benzol bei Zimmertemperatur). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumhypobromit-Lösung 3.5-Dibrom-4-amino-toluol.

2.6-Dibrom-4-methyl-benzonitril $C_8H_5NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CN$ (H 500). *B.* Durch Eintragen eines Gemisches aus 3.5-Dibrom-4-amino-toluol und Kaliumpyrosulfit in Salpetersäure (D: 1,40), Verdünnen mit Wasser und Umsetzung mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung auf dem Wasserbad (BUNING, *R.* **40**, 343). — Krystalle (aus Benzol). F: 154°.

2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure-hydrazid $C_8H_8ON_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-4-methyl-benzoylchlorid in Äther und Hydrazinhydrat-Lösung (BUNING, *R.* **40**, 347). — Nadeln (aus Benzol). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit Natriumnitrit und konz. Salzsäure in Eisessig 3.5-Dibrom-4-amino-toluol.

2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure-isopropylidenhydrazid $C_{11}H_{12}ON_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure-hydrazid mit Aceton (BUNING, *R.* **40**, 352). — Blättchen. F: 239°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäure-α-phenäthylidenhydrazid $C_{16}H_{14}ON_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dibrom-4-methyl-benzoesäurehydrazid mit Acetophenon in Alkohol (BUNING, *R.* **40**, 352). — Blättchen. F: 192°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

4-Dibrommethyl-benzoesäure-äthylester, 4[1].4[1]-Dibrom-p-toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = CHBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluylsäurechlorid mit Brom auf 185—190° und Behandeln der hochsiedenden Anteile des Reaktionsprodukts mit Alkohol (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2581). — Prismen. F: 103°.

4-Jodmethyl-benzonitril, 4-Cyan-benzyljodid $C_8H_6NI = CH_2I \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 501). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid wurden keine definierten Produkte erhalten (FUSON, *Am. Soc.* **48**, 833).

2-Nitro-4-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2$, Formel I (H 501). Zur Bildung aus diazotiertem 3-Nitro-4-amino-toluol (H 501 im Artikel 2-Nitro-4-methyl-benzoesäure) vgl. MORGAN, COULSON, *Soc.* **1929**, 2557. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure bei 55—60° 2-Amino-4-methylbenzonitril; oberhalb 60° erhält man beträchtliche Mengen 2-Amino-4-methyl-benzamid.

I. Benzolring mit CN (oben), NO_2 (2-Stellung), CH_3 (unten) II. Benzolring mit CO_2H (oben), NO_2 (3-Stellung), CH_3 (unten)

3-Nitro-4-methyl-benzoesäure, 3-Nitro-p-toluylsäure $C_8H_7O_4N$, Formel II (H 502; E I 196). *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Erwärmen von p-Cymol (vgl. H 502) mit Salpeterschwefelsäure auf 50—70° (HALSE, DEDICHEN, zit. bei ALFTHAN, *B.* **53**, 83). — Darstellung durch Nitrierung von p-Toluylsäure (H 502): KERMACK, *Soc.* **125**, 2827; KING, MURCH, *Soc.* **127**, 2639; durch Hydrolyse des Nitrils (H 502) mit 62%iger Schwefelsäure: SODERMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 1392. — Überführung in einen Schwefelfarbstoff: Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstof-A.S., D.R.P. 340124; *C.* **1921** IV, 961; *Frdl.* **13**, 573.

Methylester $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 502; E I 196). *B.* Durch Erwärmen von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril mit methylalkoholischer Salzsäure (PFEIFFER, *J. pr.* [2] **109**, 212; PF., ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 173). — F: 49—50° (PF., E., A.).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 502). Gibt mit Oxalsäure-diäthylester in Natriumäthylat-Lösung bei 37° 2-Nitro-4-carbäthoxy-phenylbrenztraubensäure-äthylester (KERMACK, *Soc.* **125**, 2287).

β-Diäthylamino-äthylester $C_{14}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Umsetzung von β-Diäthylamino-äthylalkohol mit 3-Nitro-4-methyl-benzoylchlorid in Äther (SODERMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 1394). — Öl. — Hydrochlorid $C_{14}H_{20}O_4N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und in heißem Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Toluol.

3-Nitro-4-methyl-benzoylchlorid $C_8H_6O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-p-toluylsäure mit Phosphorpentachlorid ohne Lösungsmittel (SODERMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 1393; KING, MURCH, *Soc.* **127**, 2639; WEIL, *Roczniki Chem.* **6**, 762; *C.* **1927** I, 3001) oder in Benzol (CHARDONNENS, *Helv.* **12**, 654). — Nadeln. F: 20—21° (korr.) (K., M.), 17° (W.). Kp_{36}: 185°; Kp_{30}: 181° (S., J.); Kp_{16}: 167—168° (korr.) (K., M.); Kp_2: 139—140° (BAUER, BECKER, *C.* **1929** I, 2970).

3-Nitro-4-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ (H 503; E I 196). *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-β-benzaldoxim (E II 7, 231) bei der Einw. von Acetanhydrid und Sodalösung (BRADY, COSSON, ROPER, *Soc.* **127**, 2432). Durch Umsetzung von diazotiertem 2-Nitro-4-amino-toluol mit Kupfer(I)-cyanid (REICH, LENZ, *Helv.* **3**, 146). — Darstellung durch Nitrierung von p-Tolunitril (H 502 im Artikel 3-Nitro-p-toluylsäure; E I 196): KERMACK, *Soc.* **125**, 2288; SODERMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 1392. — F: 107—108° (K.). Kp_{12}: 171° (S., J.). — Gibt mit Oxalsäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung bei 40° 2-Nitro-4-cyan-phenylbrenztraubensäure-äthylester (K.).

3-Nitro-4-chlormethyl-benzoesäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_4NCl$, Formel I. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-4-chlormethyl-benzonitril (H 504) mit absol. Alkohol und Schwefelsäure (CASE, *Am. Soc.* **47**, 3006). — Gelbes Öl. Kp_4: 170—174°.

6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzonitril $C_8H_5O_2N_2Br$, Formel II (H 505; E I 196). Liefert mit Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbad 5-Nitro-2-hydrazino-4-methyl-benzonitril (BORSCHE, *B.* **54**, 667).

3.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure, 3.5-Dinitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_6N_2$, Formel III (H 506; E I 196). *B.* Beim Kochen von 2.6-Dinitro-p-cymol mit rauchender Salpetersäure (WHEELER, HARRIS, *Am. Soc.* **49**, 497). Beim Erwärmen von 4-Methyl-acetophenon mit Salpeterschwefelsäure auf 60—70° (ALFTHAN, *B.* **53**, 81). — F: 160° (WH., H.; CHARDONNENS, *Helv.* **12**, 656). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff: Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstof-A. S., D.R.P. 340124; *C.* **1921** IV, 961; *Frdl.* **13**, 573.

I.	II.	III.	IV.	V.
$CO_2\cdot C_2H_5$ (1); NO_2 (3); CH_2Cl (4)	CN (1); Br (2); NO_2 (5); CH_3 (4)	CO_2H (1); O_2N, NO_2 (3.5); CH_3 (4)	CO_2H (1); X (2); O_2N, NO_2 (3.5); CH_3 (4)	CO_2H (1); O_2N, NO_2, NO_2; CH_3 (4)

2-Chlor-3.5-dinitro-4-methyl-benzoesäure, 2-Chlor-3.5-dinitro-p-toluylsäure $C_8H_5O_6N_2Cl$, Formel IV (X = Cl) (H 506). Zur Bildung durch Nitrierung von 2-Chlor-4-methyl-benzoesäure (H 506) vgl. LINDEMANN, PABST, *A.* **462**, 40, 42.

Chlorid $C_8H_4O_5N_2Cl_2 = CH_3\cdot C_6HCl(NO_2)_2\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_5 in siedendem Benzol (LINDEMANN, PABST, *A.* **462**, 42). — Krystalle (aus Benzin). F: 106°.

Azid $C_8H_4O_5N_5Cl = CH_3\cdot C_6HCl(NO_2)_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Natriumazid in wäßr. Aceton (LINDEMANN, *Helv.* **11**, 1028; L., PABST, *A.* **462**, 42). — Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 97° (Zers.) (L., P.). — Liefert beim Erwärmen mit Essigsäure auf dem Wasserbad 3-Chlor-2.6-dinitro-4-amino-toluol (L.; L., P.).

2-Brom-3.5-dinitro-4-methyl-benzoesäure, 2-Brom-3.5-dinitro-p-toluylsäure $C_8H_5O_6N_2Br$, Formel IV (X = Br). *B.* Durch Erhitzen von 2-Brom-4-methyl-benzoesäure mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure auf 150° (LINDEMANN, PABST, *A.* **462**, 40). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235°.

Äthylester $C_{10}H_9O_6N_2Br = CH_3\cdot C_6HBr(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 93° (LINDEMANN, PABST, *A.* **462**, 40).

Chlorid $C_8H_4O_5N_2ClBr = CH_3\cdot C_6HBr(NO_2)_2\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_5 in siedendem Benzol (LINDEMANN, PABST, *A.* **462**, 40). — Blättchen (aus Benzin). F: 111°. Leicht löslich in Benzol.

Nitril $C_8H_4O_4N_3Br = CH_3\cdot C_6HBr(NO_2)_2\cdot CN$. *B.* Aus 2-Brom-4-methyl-benzonitril und Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure, zuletzt auf dem Wasserbad (LINDEMANN, PABST, *A.* **462**, 40). — Nadeln (aus Wasser). F: 165°. Löslich in kaltem Alkohol.

Azid $C_8H_4O_5N_5Br = CH_3\cdot C_6HBr(NO_2)_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Natriumazid in wäßr. Aceton (LINDEMANN, PABST, *A.* **462**, 41). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). Schmilzt bei 101°; verpufft bei raschem Erhitzen. — Gibt beim Erwärmen mit Essigsäure 3-Brom-2.6-dinitro-4-amino-toluol.

2.3.6-Trinitro-4-methyl-benzoesäure, 2.3.6-Trinitro-p-toluylsäure $C_8H_5O_8N_3$, Formel V. *B.* Durch Oxydation von 2.3.5-Trinitro-p-xylol mit Chromtrioxyd in konz. Schwefelsäure bei 50—60° (GIUA, *G.* **52** I, 187). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 230—231° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Petroläther. Gibt mit Alkalien eine rotbraune Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit Benzylidenäthylamin in Alkohol 2.6-Dinitro-3-äthylamino-4-methyl-benzoesäure (G., PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 307). — $AgC_8H_4O_8N_3$. Nadeln (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen (G.).

Methylester $C_9H_7O_8N_3 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der Säure mit PCl_5 und Phosphoroxychlorid und Kochen des entstandenen Chlorids mit Methanol (GIUA, *G.* **52** I, 187). — Nadeln (aus Methanol). F: 114—115°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung gibt mit Alkalien eine rotbraune Färbung. — Liefert mit alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad 2.6-Dinitro-3-amino-4-methyl-benzoesäuremethylester; reagiert analog mit Äthylamin.

Äthylester $C_{10}H_9O_8N_3 = CH_3\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid in siedendem absolutem Alkohol (GIUA, *G.* **52** I, 187). — Prismen (aus Alkohol). F: 87—88°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther, unlöslich in Wasser.

Schwefelanaloga der p-Toluylsäure.

4-Methyl-monothiobenzoesäure, Thio-p-toluylsäure, Thion-p-toluylsäure $C_8H_8OS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot OH$ (H 507; E I 196). *B.* Durch Verseifung von Thio-p-toluylsäure-O-äthylester mit alkoh. Kalilauge (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 76; *C.* **1927** I, 1301).

O-Methylester $C_9H_{10}OS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{150}: 170—173° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 73; *C.* **1927** I, 1301). D_4^{26}: 1,0478. Viscosität bei 26°: 2,5396 g/cm sec.

O-Äthylester $C_{10}H_{12}OS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf p-Toliminoäthyläther (E I 194) in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 240; *C.* **1926** II, 1273). — Kp_{70}: 140—150°. D_4^{20}: 0,9992. Viscosität bei 20°: 2,1141 g/cm sec. Refraktion: S.

O-Propylester $C_{11}H_{14}OS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{23}: 130° bis 135° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 73; *C.* **1927** I, 1301). — D_4^{26}: 0,9858. Viscosität bei 26°: 2,1789 g/cm sec. n_D^{28}: 1,5289.

O-Isopropylester $C_{11}H_{14}OS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{48-50}: 138—142° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 73; *C.* **1927** I, 1301). D_4^{22}: 0,9880. Viscosität bei 22°: 1,9882 g/cm sec.

O-Butylester $C_{12}H_{16}OS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Dunkelgelbe Flüssigkeit. Kp_{23}: 150—152° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 73; *C.* **1927** I, 1301). D_4^{22}: 0,9905. Viscosität bei 22°: 2,7505 g/cm sec. n_D^{28}: 1,5315.

O-Isobutylester $C_{12}H_{16}OS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{38-40}: 144—148° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 74; *C.* **1927** I, 1301). D_4^{25}: 0,9757. Viscosität bei 25°: 2,4254 g/cm sec. n_D^{28}: 1,5215.

O-Isoamylester $C_{13}H_{18}OS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot O\cdot C_5H_{11}$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{32}: 155—158° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 74; *C.* **1927** I, 1301). D_4^{22}: 0,9856. Viscosität bei 22°: 2,2020 g/cm sec. n_D^{28}: 1,5252.

O-Benzylester $C_{15}H_{14}OS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Gelbe Flüssigkeit. Kp_{21}: 185° bis 190° (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 74; *C.* **1927** I, 1301). D_4^{22}: 1,0648. Viscosität bei 22°: 3,8893 g/cm sec.

4-Methyl-thiobenzamid, Thio-p-toluylsäure-amid $C_8H_9NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH_2$ bzw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(SH){:}NH$ (H 507). *B.* Zur Bildung aus p-Tolunitril und Schwefelwasserstoff vgl. KINDLER, *A.* **431**, 204. Neben anderen Produkten beim Behandeln von p-Tolunitril mit Thiobenzamid und Chlorwasserstoff in Äther (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 279, 286; *C.* **1928** I, 1764). — Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (K.). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther oder Alkohol 4-Methyl-benzylamin und wenig 4.4'-Dimethyl-dibenzylamin (K., *A.* **431**, 213). Liefert bei der Einw. von Dischwefeldichlorid in Äther unter starker Kühlung N-[Thio-p-toluyl]-p-tolamidin und 3.5-Di-p-tolyl-1.2.4-thiodiazol (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **8**, 151; *C.* **1925** II, 2206). Gibt mit Benzonitril in Äther bei der Einw. von Chlorwasserstoff N-Thiobenzoyl-p-tolamidin oder N-[Thio-p-toluyl]-benzamidin (s. u.); reagiert analog mit p-Tolunitril (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 282; *C.* **1928** I, 1764). — $2C_8H_9NS + HgCl_2$. F: 191—194° (Zers.) (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 306; *C.* **1928** I, 1765).

Thio-p-toluylsäure-methylamid, 4.N-Dimethyl-thiobenzamid $C_9H_{11}NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluylaldehyd mit Methylamin und Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, *A.* **431**, 224). — F: 55°.

Thio-p-toluylsäure-äthylamid $C_{10}H_{13}NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylamin auf Thio-p-toluylsäure-O-propylester in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 308; *C.* **1928** I, 683). — Gelbe viscose Flüssigkeit.

Thio-p-toluylsäure-isobutylamid $C_{12}H_{17}NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thio-p-toluylsäure-O-butylester und Isobutylamin in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 309; *C.* **1928** I, 683). — Gelbe Krystalle.

Thio-p-toluylsäure-isoamylamid $C_{13}H_{19}NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Thio-p-toluylsäure-O-methylester und Isoamylamin in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 309; *C.* **1928** I, 683). — Gelbe Krystalle.

N-Thiobenzoyl-p-tolamidin oder **N-[Thio-p-toluyl]-benzamidin** $C_{15}H_{14}N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_5$ oder $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht in geringer Menge aus Benzonitril und Thio-p-toluylsäure-amid oder aus p-Tolunitril und Thiobenzamid in Äther bei der Einw. von Chlorwasserstoff (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 286; *C.* **1928** I, 1764). — Rotes Harz. — Liefert bei der Oxydation mit Jod in

Alkohol 3(oder 5)-Phenyl-5(oder 3)-p-tolyl-1.2.4-thiodiazol. — Hydrochlorid $C_{15}H_{14}N_2S + HCl$. Orangerote Krystalle. F: 132°. — Pikrat $C_{15}H_{14}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Krystalle. F: 116°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

N-[Thio-m-toluyl]-p-tolamidin oder **N-[Thio-p-toluyl]-m-tolamidin** $C_{16}H_{16}N_2S$ = (3 oder 4)$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$(4 oder 3). *B.* In geringer Menge aus p-Tolunitril und Thio-m-toluylsäure-amid in Äther bei der Einw. von Chlorwasserstoff (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 288; *C.* 1928 I, 1764). — Rotes Harz.

N-[Thio-p-toluyl]-p-tolamidin, „p-Toluimino-isothio-p-toluamid" $C_{16}H_{16}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Thio-p-toluylsäure-amid und Dischwefeldichlorid in Äther unter starker Kühlung (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 3, 151; *C.* 1925 II, 2206). In geringer Menge bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf p-Tolunitril und Thio-p-toluylsäure-amid in Äther (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 282; *C.* 1928 I, 1764). — Orangegelbe Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 108° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 282). Schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit Jod in Alkohol 3.5-Di-p-tolyl-1.2.4-thiodiazol (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 282). Gibt mit Äthyljodid das Hydrojodid des „S-Äthyl-p-toluimino-isothio-p-toluamids" (s. u.). — Hydrochlorid $C_{16}H_{16}N_2S + HCl$. Hellgelbe Nadeln. F: 161° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 282). — $C_{16}H_{16}N_2S + HgCl_2$. Schmilzt gegen 118° zu einer roten Flüssigkeit, zersetzt sich bei 163° unter Gasentwicklung und Bildung einer festen gelben Substanz (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 311; *C.* 1928 II, 1765). — Pikrat. Orangegelbe Prismen. F: 160° (I., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 282).

„S-Äthyl-p-toluimino-isothio-p-toluamid" $C_{18}H_{20}N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(S \cdot C_2H_5):N \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N-[Thio-p-toluyl]-p-tolamidin und Äthyljodid (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* 7, 283; *C.* 1928 I, 1764). — Hellgelbes Harz. — Zerfällt beim Aufbewahren unter Bildung von Äthylmercaptan und 2.4.6-Tri-p-tolyl-1.3.5-triazin. — Hydrojodid $C_{18}H_{20}N_2S + HI$. Gelbe Krystalle. F: 154°.

4-Methyl-dithiobenzoesäure, Dithio-p-toluylsäure $C_8H_8S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 83; *C.* 1927 I, 1302). — Rote, dicke, stark riechende Flüssigkeit.

Äthylester $C_{10}H_{12}S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf nicht näher beschriebenen Thio-p-toluyliminoäthyläther in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 10, 81; *C.* 1927 I, 1302). — Rote Flüssigkeit. Kp_{85}: 160—165°. D_4^{27}: 1,0085. Viscosität bei 27°: 2,3215 g/cm sec. [BEGER]

3. Carbonsäuren $C_9H_{10}O_2$.

1. ***β-Phenyl-propionsäure, Hydrozimtsäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 508; E I 196). *B.* Beim Leiten von Hydrozimtsäurenitril und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420—440° (MAILHE, *C. r.* 171, 247; *Bl.* [4] 27, 756). In guter Ausbeute bei der elektrolytischen Reduktion von Zimtsäure in alkal. Lösung an Quecksilberkathoden (FICHTER, SCHLAGER, *Helv.* 10, 407) oder an Bleikathoden bei ca. 60° (NORRIS, CUMMINGS, *Ind. eng. Chem.* 17, 307; *C.* 1925 II, 26). Entsteht ferner aus Zimtsäure bei der Hydrierung des Natriumsalzes bei Gegenwart von kolloidem Palladium in wäßr. Saponin-Lösung (BIESALSKI, *Z. ang. Ch.* 41, 855), bei der Reduktion des Natriumsalzes mit amalgamiertem Aluminium in wäßr. Lösung, namentlich in Gegenwart von Zinksulfat (HAHN, SCHLEIPEN, *Z. anorg. Ch.* 153, 105, 110) und beim Erhitzen mit Tetralin in Gegenwart von Palladiumschwarz auf 115—120° (AKABORI, SUZUKI, *Pr. Acad. Tokyo* 5, 255; *C.* 1929 II, 2033). — Reinigung von aus Zimtsäure hergestellten Präparaten durch Behandlung mit Permanganat-Lösung: BIGIAVI, MARRI, *G.* 54, 111.

Physikalische Eigenschaften. Röntgenographische Untersuchung: BECKER, JANCKE, *Ph. Ch.* 99, 261; PATTERSON, *Phil. Mag.* [7] 3, 1255; *C.* 1927 II, 668. Krystallisation der unterkühlten Schmelze: SCHAUM, *Z. anorg. Ch.* 148, 221. F: 48,6° (SIDGWICK, *Soc.* 117, 401). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* 10, 634; *C.* 1928 II, 622. 100 cm³ der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 100° 3,5 g (SI., *Soc.* 117, 401). Löslichkeitsdiagramm des Systems mit Wasser (kritische Lösungstemperatur: 150°; Tripelpunkt 34,0°): SI., EWBANK, *Soc.* 119, 985, 988; Löslichkeitsdiagramm des Systems mit Benzol zwischen —1,8° (Löslichkeit: 31,26 g in 100 g Lösung) und dem Schmelzpunkt: SI., E., *Soc.* 119, 985, 989. Verteilung von Hydrozimtsäure zwischen Wasser und Xylol und zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* 25, 222. Kryoskopisches Verhalten in Zimtsäure: FALCIOLA, *G.* 52 I, 178. Zusammensetzung des Dampfes der gesättigten wäßrigen Lösung bei 100°: SI., *Soc.* 117, 404. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung

bei 22—25°: ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569. Bewegung auf Wasseroberflächen: ZAHN, *R.* **45**, 790. Kontaktwinkel zwischen Hydrozimtsäure, Wasser und Luft: NIETZ, *J. phys. Chem.* **32**, 262. Adsorption von Hydrozimtsäure an Tierkohle aus wäßr. Lösung: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 70; Ж. **60**, 110; aus alkoh. Lösung: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 2708. Flockende Wirkung des Hydrocinnamat-Ions auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und sehr geringen Mengen Hydrozimtsäure zeigen nach Ultraviolett-Belichtung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen Luft und Lösungen von Hydrozimtsäure in 0,01 n-Salzsäure: FRUMKIN, DONDE, KULVARSKAYA, *Ph. Ch.* **123**, 333.

Chemisches und biochemisches Verhalten. Bei der elektrolytischen Oxydation von Hydrozimtsäure an Bleidioxyd-Anoden in verd. Schwefelsäure entstehen 4-Oxy-hydrozimtsäure, wenig 6-Oxy-hydrocumarin (2.5-Dioxy-hydrozimtsäure-lacton), p-Chinon, Chinhydron sowie wenig Propionsäure und Bernsteinsäure (FICHTER, SENTI, Festschrift f. A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 410; *C.* **1927** II, 54; F., SCHLAGER, *Helv.* **10**, 407). Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes mit Wasserstoffperoxyd (H 510; E I 197) entstehen außer Acetophenon auch Benzaldehyd und Benzoesäure (WIELAND, *A.* **436**, 257). Über Abspaltung von Kohlendioxyd bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(III)-sulfat bei p_H 3—4 vgl. RAY, *J. gen. Physiol.* **5**, 616; *C.* **1923** III, 951. Bei der Oxydation mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung auf dem Dampfbad erhält man Phenylglyoxylsäure und Benzoesäure (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* **462**, 145). Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in verd. Natronlauge bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 659; *C.* **1931** II, 428. Hydrozimtsäure läßt sich bei Gegenwart von Platinschwarz aus Platinoxyd in Eisessig bei 25—30° und 2—3 Atm. Druck leicht zu β-Cyclohexyl-propionsäure hydrieren (ADAMS, MARSHALL, *Am. Soc.* **50**, 1972). Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 130° α-Hydrindon (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **125**, 2191). Beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure (20% SO_3) entsteht Hydrozimtsäure-sulfonsäure-(3) (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **186**, 1499).

Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol bei 25° in Gegenwart von Chlorwasserstoff: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **94**, 248; BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104, 111; *C.* **1926** I, 80; in Gegenwart von Trichloressigsäure, α.α.β-Trichlor-buttersäure und Pikrinsäure: G. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Anisaldehyd und Acetanhydrid auf 150—170° entstehen 3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-propen-(1), 4-Methoxy-α-benzyl-zimtsäure und 4-Methoxy-zimtsäure (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **121**, 2386; I., SHOPPEE, *Soc.* **1929**, 450). Beim Erhitzen von Hydrozimtsäure mit 2-Amino-thiophenol auf 160—170° in Kohlendioxyd-Atmosphäre erhält man 2-β-Phenäthyl-benzthiazol (MILLS, WHITWORTH, *Soc.* **1927**, 2749).

Zur Umwandlung in Hippursäure im Organismus des Hundes (H 510) vgl. noch RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* **22**, 190, 192, 195. Hippursäure entsteht aus Hydrozimtsäure auch im Organismus des Menschen nach oraler Einnahme (POWER, SHERWIN, *C.* **1928** II, 1358) und im Organismus des Frosches nach subcutaner Injektion (KOMORI, Mitarb., *J. Biochem. Tokyo* **6**, 24; *C.* **1926** II, 787) und bildet sich aus Hydrozimtsäure und Glykokoll in der überlebenden Hunde- oder Schweineniere (SNAPPER, GRÜNBAUM, *C.* **1924** II, 1602). Umfang der Umwandlung in Hippursäure im Kaninchen-Organismus unter verschiedenen Ernährungsbedingungen: ABDERHALDEN, WERTHEIMER, *Pflügers Arch. Physiol.* **207**, 215; *C.* **1925** I, 2086. Bei Verfütterung an Hühner wird Hydrozimtsäure in Ornithursäure und Benzoesäure umgewandelt (CROWDLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 18). Hydrozimtsäure hemmt die Reduktion von Methylenblau durch Bernsteinsäure und verzögert die Reduktion von Methylenblau durch Milchsäure in Gegenwart von mit Toluol behandelten Colibakterien (QUASTEL, WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **22**, 692). Weitere Angaben über das pharmakologische Verhalten von Hydrozimtsäure s. bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 392.

Hydroxylaminsalz $NH_2 \cdot OH + C_9H_{10}O_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 84—85° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Silbersalz $AgC_9H_9O_2$. Bei 25° lösen sich in 1 Liter Wasser 0,0042, in 1 Liter Alkohol 0,00026 Mol (LARSSON, *Svensk. kem. Tidskr.* **39**, 122; *C.* **1927** II, 1231; *Chem. Abstr.* **22** [1928], 1886). — Thallium(I)-salz $TlC_9H_9O_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 193—195° (korr.) (WALTER, *B.* **59**, 970). Über das Auftreten einer zweiten Krystallmodifikation beim Schmelzen und beim Abkühlen der Schmelze vgl. WA.

Funktionelle Derivate der Hydrozimtsäure.

Hydrozimtsäure-methylester, Methylhydrocinnamat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 510; E I 198). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Zimtsäuremethylester in Gegenwart von Nickel mit Dimethylcyclohexan, Dihydropinen oder Stearinsäure-äthylester auf 230° oder besser mit Cyclohexanol auf 180° (ARMSTRONG, HILDITCH, *Pr. roy. Soc.* [A] **96**, 324; *C.* **1920** I, 735). — Geschwindigkeit der Umesterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 30°: DASANNACHARYA, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **4** [1921], 193, 200.

Hydrozimtsäure-äthylester, Äthylhydrocinnamat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 511; E I 198). *B.* Aus Zimtsäure-äthylester durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel in verd. Alkohol bei 17—19° (TANAKA, *Ch. Z.* 48, 25; *C.* 1924 I, 1878) oder durch Behandeln mit amalgamiertem Zink in absol. Alkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoff bei 20° (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* 430, 148). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Benzoylessigester mit amalgamiertem Zink in Alkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoff bei 20—25° (ST., W., *A.* 430, 145). Beim Kochen von β-p-Toluolsulfonyloxy-propionsäure-äthylester mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (CLEMO, WALTON, *Soc.* 1928, 728). — Kp_{16}: 122,8° (ST., W., *A.* 430, 145). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1413,1 kcal/Mol (ROTH, MÜLLER, *B.* 62, 1191). $n_D^{17,6}$: 1,4951 (ST., W.). Kryoskopisches Verhalten in Zinn(IV)-bromid: HIEBER, *A.* 439, 131.

Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,02n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* 452, 109. Hydrozimtsäureäthylester liefert bei der Einw. von Alkalimetall in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser 1.6-Diphenyl-hexanol-(4)-on-(3); beim Einleiten von Sauerstoff in das Reaktionsgemisch und nachfolgenden Behandeln mit Wasser entsteht 1.6-Diphenyl-hexandion-(3.4) (SCHEIBLER, EMDEN, *A.* 434, 283). Einw. von Kohlenoxyd auf das Reaktionsprodukt aus Hydrozimtsäure-äthylester und Kalium in Äther: SCHEI., SCHMIDT, *B.* 58, 1196. Geschwindigkeit der Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 30°: DASANNACHARYA, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 4 [1921], 198, 200. Beim Erwärmen von 3 Mol Hydrozimtsäure-äthylester mit 1 Mol Aceton und 1 Atom Natrium in Benzol entsteht Hydrocinnamoylaceton (MORGAN, PORTER, *Soc.* 125, 1273; MO., *Soc.* 127, 2619).

Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $2C_{11}H_{14}O_2 + SnCl_4$. Hygroskopisches Krystallpulver. F: 76° (HIEBER, *A.* 439, 118). Ziemlich schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln. Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid und in Benzol: H.

Hydrozimtsäure-propylester, Propylhydrocinnamat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 511; E I 198). Kp_{16}: 135°; D^{13}: 1,008 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13, 17). Viscosität bei 20°: V., W., *Ph. Ch.* 118, 13. Parachor: SUGDEN, *Soc.* 125, 1184. Strömungsdoppelbrechung: V., W., *Ph. Ch.* 118, 13; *Phys. Z.* 25, 573; *C.* 1925 I, 617.

Hydrozimtsäure-isopropylester, Isopropylhydrocinnamat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 198). Parachor: SUGDEN, *Soc.* 125, 1184; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2119.

Hydrozimtsäure-cyclohexylester, Cyclohexylhydrocinnamat $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$ (E I 198). Kp_{20}: 180°; D^{15}: 1,042 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13). Viscosität bei 20°: V., W. Strömungsdoppelbrechung: V., W.

Hydrozimtsäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-hydrocinnamat $C_{19}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 511; E I 199). Kp_5: 181—182° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: —56,5° (Benzol) (DASANNACHARYA, *Am. Soc.* 46, 1629). — Geschwindigkeit der Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 30°: D., *Am. Soc.* 46, 1635.

Hydrocinnamat des 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentylcarbinols (Campholcarbinols) $C_{19}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ CH_2 —— CH_2 \end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentylcarbinol und Hydrozimtsäurechlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* 9, 85). — Öl. Kp_{12}: 206° (R., F.); siedet im Hochvakuum bei 116° (R., PERRET, *Helv.* 9, 105). D_4^{20}: 0,9988 (R., P.). $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +26,8°; $[\alpha]_D^{20}$: +33,8°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +39,9°; $[\alpha]_{486,1}^{20}$: +51,7° (unverdünnt) (R., P.).

Hydrozimtsäure-benzylester, Benzylhydrocinnamat $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (H 511). Kp_{20}: 198—199°; D^{15}: 1,090 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13). Viscosität bei 20°: V., W. Strömungsdoppelbrechung: V., W. — Wird im menschlichen Organismus nach peroraler Verabreichung zu Benzoesäure oxydiert und als Hippursäure ausgeschieden (SNAPPER, GRÜNBAUM, STURKOP, *Bio. Z.* 155, 171; *C.* 1925 I, 702).

Hydrozimtsäure-thymylester $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Hydrierung von Zimtsäure-thymylester in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* 460, 80). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 218°. — Lagert sich bei 48-stdg. Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 20° in 4-Hydrocinnamoyl-thymol um; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 20° und bei 40°: R., SCH., *A.* 460, 83.

Hydrocinnamat des „Camphoylcarbinols" $C_{20}H_{28}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3) \langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ CH_2 —— CH_2 \end{smallmatrix}$. *B.* Aus Camphoylcarbinol (E II 8, 10) und Hydrozimtsäure-chlorid in Pyridin (RUPE, PERRET, *Helv.* 9, 99). — Öl. Siedet im Hochvakuum bei 136—138°. D_4^{20}: 1,0566. $[\alpha]_D^{20}$: +45,27° (unverdünnt), +43,9° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: R., P.

Hydrocinnamat des [d-Campheryl-(3)]-carbinols $C_{20}H_{26}O_3$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH\langle{}^{}_{CO}\rangle C_8H_{14}$. *B.* Aus [d-Campheryl-(3)]-carbinol (E II 8, 28) und Hydrozimtsäure-chlorid in Pyridin, zuletzt auf dem Wasserbad (RUPE, SCHAERER, *Helv.* 8, 862). — Leichtbewegliche Flüssigkeit. Siedet im Hochvakuum bei 141°. D_4^{20}: 1,0791. $[\alpha]_D^{20}$: +38,56° (unverdünnt), +27,4° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösung in Benzol: R., SCH. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Hydrocinnamat des „Oxymethylencampholmethylketons" $C_{21}H_{28}O_3$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(CH_3)\langle{}^{C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3}_{CH_2-\!\!-CH_2}$. *B.* Aus Oxymethylencampholmethylketon (E II 7, 543) und Hydrozimtsäure-chlorid in Pyridin, zuletzt bei 40° (RUPE, PERRET, *Helv.* 9, 107). — Schwach gelbes, aromatisch riechendes Öl. Kp_{10}: 216—218°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Hydrozimtsäure-[4-brom-phenacylester], [4-Brom-phenacyl]-hydrocinnamat $C_{17}H_{15}O_3Br$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4.ω-Dibrom-acetophenon und Natriumhydrocinnamat in siedendem verdünntem Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* 42, 1049). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 104°. Löslichkeit in 67%igem Alkohol: J., R.

Hydrozimtsäure-anhydrid $C_{18}H_{18}O_3$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO)_2O$. *B.* Beim Kochen von Hydrozimtsäure mit Acetanhydrid (ROBINSON, SHINODA, *Soc.* 127, 1976). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{14}: 216—217°.

Hydrocinnamoyl-l(—)-äpfelsäure-diäthylester $C_{17}H_{22}O_6$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus gleichen Mengen l(—)-Äpfelsäurediäthylester und Hydrocinnamoylchlorid unter Erwärmen (FREUDENBERG, NOE, *B.* 58, 2403). — Kp_3: 185—186°. D^{20}: 1,125; D^{100}: 1,058. $[\alpha]_{546,1}^{20}$: —19,37°; $[\alpha]_{546,1}^{100}$: —23,89° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° und bei 100°: F., N.

Trimethyl-[β-hydrocinnamoyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Hydrocinnamoylcholin $C_{14}H_{23}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. Pharmakologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1138.

Bis-hydrocinnamoyl-peroxyd, Hydrozimtsäureperoxyd $C_{18}H_{18}O_4$ = $[C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O-]_2$. *B.* Durch Einw. von Hydrozimtsäure-chlorid auf Natriumperoxyd in wäßr. Aceton unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (FICHTER, SENTI, Festschrift für A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 414; *C.* 1927 II, 55). — Blättchen (aus Alkohol). F: 37° (F., S.), 38,5° (BÖESEKEN, GELISSEN, *Versl. Akad. Amsterdam* 34, 460; *C.* 1926 I, 6). — Verpufft bei 130° unter Bildung von 1.4-Diphenyl-butan (F., S.). Wird durch Wasser nicht hydrolysiert (B., G.).

Hydrozimtsäure-chlorid, Hydrocinnamoylchlorid, β-Phenyl-propionylchlorid C_9H_9OCl = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$ (H 511; E I 199). *B.* Beim Erwärmen von Hydrozimtsäure mit 2 Mol Oxalylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* 42, 604). — Kp_{15}: 112° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* 58, 1759), 116° (A., U.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd bei 225° bis 230° Hydrozimtaldehyd (GRIGNARD, MINGASSON, *C. r.* 185, 1176).

Hydrozimtsäure-amid, β-Phenyl-propionamid $C_9H_{11}ON$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 511; E I 199). *B.* Aus Hydrozimtsäure-chlorid bei der Einw. von Ammoniak in Benzol (HAWORTH, PERKIN, PINK, *Soc.* 127, 1714) und beim Behandeln mit 26%igem wäßrigem Ammoniak unterhalb 0° (KLARMANN, *Am. Soc.* 48, 2363). Beim Schmelzen von Benzylmalonsäure-monoamid (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* 125, 2334). — F: 101,5—102° (YATHIRAJA, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 57; *C.* 1926 I, 70). — Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Natronlauge und verd. Schwefelsäure bei 100°: Y., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 56, 63, 66. Bei 10-stdg. Kochen mit 2 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther und nachfolgender Zersetzung des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Schwefelsäure entsteht Hydrozimtsäure-nitril (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2616).

Hydrozimtsäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-β-phenyl-propionamid $C_{13}H_{19}ON$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Hydrocinnamoylchlorid und Diäthylamin (MAXIM, *C. r.* 182, 1394; *A. ch.* [10] 9, 60). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{11}: 170°. Unlöslich in Wasser, löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Äther. — Gibt mit Äthylmagnesiumbromid in Äther 1-Phenyl-pentanon-(3), mit Phenylmagnesiumbromid in Äther ω-Benzylacetophenon (M., *C. r.* 182, 1395; *A. ch.* [10] 9, 76).

Hydrocinnamoyl-dl-leucyl-glycin $C_{17}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin und Hydrocinnamoylchlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* 176, 216). — Prismen (aus Wasser). F: 187°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Aceton und Essigester, ziemlich schwer in Wasser, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., M., *H.* 176, 212.

[Hydrocinnamoyl-l(+)-asparaginsäure]-diäthylester $C_{17}H_{23}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [l(+)-Asparaginsäure]-diäthylester und Hydrocinnamoylchlorid in Pyridin unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung (FREUDENBERG, NOE, *B.* 58, 2407). — Krystalle. F: 34°. Kp_2: 203°. D^{20}: 1,132; D^{100}: 1,069 (F., N., *B.* 58, 2405). $[\alpha]_{546}^{20}$: —6,54°; $[\alpha]_{546}^{100}$: —3,30° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° und bei 100°: F., N.

Hydrozimtsäure-iminoäthyläther $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. — Hydrochlorid $C_{11}H_{15}ON + HCl$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf Hydrozimtsäurenitril (CLEMO, WALTON, *Soc.* **1928**, 728; NEBER, UBER, *A.* **467**, 72). Nadeln (aus wenig Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol + Äther). F: 130° (CL., W.).

Hydrozimtsäurenitril, β-Phenyl-propionitril, β-Phenäthylcyanid $C_9H_9N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 512; E I 199). *B.* Durch Kochen von β-Phenäthylbromid mit der gleichen Menge Kaliumcyanid in 60%igem Alkohol (RUPE, GLENZ, *Helv.* 5, 941 Anm.). In geringer Menge bei der Destillation von Hydrozimtsäure mit überschüssigem Bleirhodanid bei 130—200° (ZEMPLÉN, Mitarb., *B.* **61**, 2490). Durch Erhitzen von Hydrozimtsäure-amid mit Phosphorpentoxyd unter 65 mm Druck auf 170° (KLARMANN, *Am. Soc.* 48, 2363). Eine weitere Bildung aus Hydrozimtsäure-amid s. bei diesem (S. 340). Neben einer bei 212—212,5° schmelzenden Verbindung bei der Reduktion von Zimtsäurenitril mit Natriumamalgam und Wasser oder verd. Alkohol (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 2335). Beim Erhitzen von β-Phenyl-α-cyan-propionsäure für sich oder besser in Gegenwart von Kupferpulver (B., L., *Soc.* **125**, 2334). Bei 2-stdg. Kochen von p-Toluolsulfonsäure-[β-cyan-äthylester] mit Benzol und Aluminiumchlorid (CLEMO, WALTON, *Soc.* **1928**, 728). — Kp: 254° (CL., WA.), 246—248° (WILSON, HYSLOP, *Soc.* **123**, 2616); Kp_{65}: 170° (KL.); Kp_{15}: 128° (WI., H.).

Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in 50%igem Alkohol + wenig Essigester bei Zimmertemperatur sowie in Tetralin oder Dekalin bei 110—130° unter 20 Atm. Druck entstehen γ.γ'-Diphenyl-dipropylamin und wenig γ-Phenyl-propylamin (RUPE, GLENZ, *Helv.* **5**, **941**; v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, **1999**); hydriert man in Gegenwart von Nickel unter Druck unter Anwendung von β-Phenäthylalkohol als Lösungsmittel, so erhält man viel γ-Phenyl-propylamin und wenig γ.γ'-Diphenyl-dipropylamin, bei Anwendung von Benzylalkohol bildet sich Benzyl-[γ-phenyl-propyl]-amin als Hauptprodukt (v. BR., BL., Z.). Hydrozimtsäure-nitril gibt beim Behandeln mit wasserfreiem Zinn(II)-chlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther und Verseifen des Reaktionsprodukts mit warmem Wasser Hydrozimtaldehyd (STEPHEN, *Soc.* **127**, 1877). Liefert beim Leiten mit Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420—440° Hydrozimtsäure (MAILHE, *C. r.* **171**, 247; *Bl.* [4] **27**, 756). Geschwindigkeit der zu Thiohydrozimtsäure-amid führenden Addition von Schwefelwasserstoff in absol. Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat bei 60,6° und 1,75 Atm. Druck: KINDLER, *A.* **452**, 118; *Ar.* **1929**, 547.

Hydrozimtsäure-amidin, β-Phenyl-propionamidin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. — Hydrochlorid $C_9H_{12}N_2 + HCl$. *B.* Beim Aufbewahren von Hydrozimtsäure-iminoäthyläther-hydrochlorid mit alkoh. Ammoniak in der Kälte (NEBER, UBER, *A.* **467**, 72). Krystalle (aus sehr verdünnter Salzsäure). F: 174°.

Substitutionsprodukte der Hydrozimtsäure.

β-[2-Chlor-phenyl]-propionsäure, 2-Chlor-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 513; E I 199). *B.* Beim Behandeln von diazotierter 2-Amino-hydrozimtsäure mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung in Gegenwart von Natriumchlorid (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1972).

Chlorid $C_9H_8OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Chlor-hydrozimtsäure und Thionylchlorid (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1972). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 4-Chlor-hydrindon-(1).

β-[3-Chlor-phenyl]-propionsäure, 3-Chlor-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 513). *B.* Beim Schmelzen von 3-Chlor-benzylmalonsäure (KENNER, WITHAM, *Soc.* **119**, 1460). — Prismen (aus Petroläther). F: 73—74°.

Chlorid $C_9H_8OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{39}: 161° (KENNER, WITHAM, *Soc.* **119**, 1460).

β-[4-Chlor-phenyl]-propionsäure, 4-Chlor-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 513). *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-zimtsäure mit Natriumamalgam (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* 462, 147). — F: 123° (korr.) (KINDLER, *A.* 452, 111).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 4-Chlor-zimtsäure-äthylester in etwas Wasser enthaltender alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 17° (KINDLER, *A.* 452, 111). — Kp_{15}: 158—159°. — Geschwindigkeit der Verseifung in 0,02 n-wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 30°: K.

Inakt. β-Chlor-β-phenyl-propionsäure, inakt. β-Chlor-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 513) [1]. *B.* Durch Erwärmen des Chlorids (s. u.) mit 20%iger Salzsäure auf 70° (PACE, *G.* 59, 584). — F: 125° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform.

Chlorid $C_9H_8OCl_2 = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Bei mehrstündigem Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Styrol in Toluol bei 35—40° in Gegenwart von Aluminiumchlorid (PACE, *G.* 59, 580, 583). — Nadeln (aus Eisessig). F: 139° (Zers.). Löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol, ziemlich schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Wasser oder beim Erwärmen mit 20%iger Salzsäure auf 70° β-Chlor-hydrozimtsäure.

I. $C_6H_3Cl_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (2.3-Dichlor) II. $C_6H_3Cl_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (2.5-Dichlor) III. $C_6H_2Cl_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (2.3.5-Trichlor) IV. $H_2C\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot HC—S—CS$

β-[2.3-Dichlor-phenyl]-propionsäure, 2.3-Dichlor-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2Cl_2$, Formel I. *B.* Beim Behandeln von diazotierter 3-Chlor-2-amino-hydrozimtsäure mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1970, 1972). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114°.

Chlorid $C_9H_7OCl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. Kp_{28}: 178—182° (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972). — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 4.5-Dichlor-hydrindon-(1).

β-[2.5-Dichlor-phenyl]-propionsäure, 2.5-Dichlor-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2Cl_2$, Formel II. *B.* Analog 2.3-Dichlor-hydrozimtsäure (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 118°.

Chlorid $C_9H_7OCl_3 = C_6H_3Cl_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. Kp_{18}: 154—158°; erstarrt nach der Destillation (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972). — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 4.7-Dichlor-hydrindon-(1).

α.β-Dichlor-β-phenyl-propionsäure, α.β-Dichlor-hydrozimtsäure, inakt. Zimtsäuredichlorid $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot CO_2H$ (H 514; E I 200). *B.* Beim Behandeln von Zimtsäure mit 4,5 Mol Sulfurylchlorid (DURRANS, *Soc.* 123, 1427). — F: 167—168°.

β-[2.3.5-Trichlor-phenyl]-propionsäure, 2.3.5-Trichlor-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2Cl_3$, Formel III. *B.* Beim Behandeln von diazotierter 3.5-Dichlor-2-amino-hydrozimtsäure mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113°.

Chlorid $C_9H_6OCl_4 = C_6H_2Cl_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. Kp_{12}: 201—203° (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972). — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 4.5.7-Trichlor-hydrindon-(1).

α.α.β.β-Tetrachlor-β-phenyl-propionsäure, α.α.β.β-Tetrachlor-hydrozimtsäure $C_9H_6O_2Cl_4 = C_6H_5\cdot CCl_2\cdot CCl_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerer Einw. von 1 Mol Chlor auf cis-α.β-Dichlor-zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff in diffusem Licht (HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 2985). In geringer Menge neben α.β.β-Trichlor-α-brom-hydrozimtsäure bei der Einw. von Chlor auf cis-β-Chlor-α-brom-zimtsäure (S. 401) (H., J.). — Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 130°.

β-[2-Brom-phenyl]-propionsäure, 2-Brom-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 515). *B.* Durch Behandeln von diazotierter 2-Amino-hydrozimtsäure mit Kupfer(I)-bromid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972).

Chlorid $C_9H_8OClBr = C_6H_4Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. Kp_{18}: 160—165° (MAYER, Mitarb., *B.* 61, 1972). — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 4-Brom-hydrindon-(1).

β-Brom-β-phenyl-propionsäure, β-Brom-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Br = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form (E I 201). *B.* Über Bildung teilweise racemisierter Präparate bei der Einw. von Bromwasserstoff auf linksdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. SENTER, WARD, *Soc.* 125, 2138, 2141. — $[\alpha]_{578}^{18}$: +110° (Alkohol; c = 1) (SENTER, WARD, *Soc.* 127, 1848, 1850). Praktisch unlöslich in Ameisensäure, sehr schwer

[1] Optisch aktive Formen s. E I 200.

löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in Eisessig (S., W., *Soc.* **125**, 2138, 2141). Bei der Umsetzung mit flüssigem Ammoniak oder mit Ammoniak in Acetonitril bei —18° entsteht linksdrehendes β-Oxy-β-phenyl-propionamid (S., W., *Soc.* **127**, 1848, 1850).

b) Linksdrehende Form (E I 201). *B.* Über Bildung teilweise racemisierter Präparate bei der Einw. von Bromwasserstoff auf rechtsdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. SENTER, WARD, *Soc.* **125**, 2138, 2141. — Die nicht umkrystallisierte Säure schmilzt bei 135° (BERNER, RIIBER, *B.* **54**, 1957). Höchste beobachtete Drehung: $[\alpha]_{578}$: —85,0° (Wasser), —75,1° (Alkohol) (S., W., *Soc.* **127**, 1848). — Über Racemisierung durch Bromwasserstoff in Eisessig vgl. S., W., *Soc.* **125**, 2142. Bei der Umsetzung mit konzentriertem wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak in der Kälte entsteht rechtsdrehendes β-Oxy-β-phenyl-propionamid (S., W., *Soc.* **127**, 1850).

c) Inaktive Form (H 515; E I 201). Zur Bildung aus Zimtsäure und Bromwasserstoffsäure nach FITTIG, BINDER (*A.* **195**, 132; H 515) vgl. SENTER, WARD, *Soc.* **125**, 2140. — Zersetzt sich bei 142—144° (WINTERSTEIN, GUYER, *H.* **128**, 214). — Liefert beim Behandeln mit Thio-p-kresol in Natronlauge β-p-Tolylmercapto-hydrozimtsäure und geringe Mengen Styrol (ARNDT, *B.* **56**, 1273) und reagiert analog mit Thioglykolsäure (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 89, 90). Das Natriumsalz gibt bei der Umsetzung mit dem Ammoniumsalz der Phenyldithiocarbamidsäure 4-Oxo-2-thion-3.6-diphenyl-tetrahydro-1.3-thiazin (Formel IV; Syst. Nr. 4298) (ANDREASCH, *M.* **49**, 125). — Ammoniumsalz $NH_4C_9H_8O_2Br$. *B.* Aus β-Brom-β-phenyl-propionsäure und Ammoniak in Äther (SENTER, WARD, *Soc.* **127**, 1847, 1849). Zersetzt sich in trockenem Zustand bei Zimmertemperatur ziemlich rasch, bei 60° sehr schnell unter Bildung von Styrol, Kohlendioxyd, Ammoniumbromid und wenig Zimtsäure. Zersetzt sich auch in wäßr. Lösung ziemlich rasch unter Ausscheidung von Styrol. — Diäthylaminsalz $C_4H_{11}N + C_9H_9O_2Br$. Krystalle. Zersetzt sich schon bei 44—45° rasch (S., W., *Soc.* **127**, 1849).

α-Brom-β-phenyl-propionsäuren, α-Brom-hydrozimtsäuren $C_9H_9O_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Brom-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_9O_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$ (H 515; E I 201). $[\alpha]_D^{17}$: +10,2°; $[\alpha]_{546,1}^{17}$: +12,9° (unverdünnt) (CLOUGH, *Soc.* **1926**, 1676).

b) ***Inakt. α-Brom-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_9O_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$ (H 516; E I 201). *Darst.* Durch 5-stdg. Erhitzen von Benzylbrommalonsäure auf 130—135° (MARVEL, *Org. Synth.* **21** [1941], 101; vgl. a. H 516). — Liefert mit Dimethylamin im Rohr N.N-Dimethyl-dl-phenylalanin (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **170**, 200). Beim Erhitzen mit 2-Amino-thiophenol auf 125—130° in Kohlendioxyd-Atmosphäre entsteht 3-Oxo-2-benzyl-dihydro-[benzo-1.4-thiazin] (Formel V; Syst. Nr. 4282) (MILLS, WHITWORTH, *Soc.* **1927**, 2748).

V. (Strukturformel: Benzolring mit NH–CO und S–CH·$CH_2\cdot C_6H_5$)

l-Menthylester $C_{19}H_{27}O_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von inakt. α-Brom-β-phenyl-propionylchlorid (H 516) mit l-Menthol anfangs auf 100°, dann auf 150° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **119**, 1821). — Nadeln (aus Alkohol). F: 50—51°. Kp_{15}: 212°. $[\alpha]_D^{14}$: —43,8° (Alkohol; c = 2). — Gibt bei längerer Einw. von konzentriertem alkoholischem Ammoniak den l-Menthylester des inakt. Phenylalanins.

Bromid, α-Brom-β-phenyl-propionylbromid $C_9H_8OBr_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot COBr$. *B.* Beim Erwärmen von Hydrozimtsäure mit Brom und rotem Phosphor (FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] **43**, 1239). — Kp_{22}: 160°.

Amid, α-Brom-β-phenyl-propionamid $C_9H_{10}ONBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch langsames Eintragen von α-Brom-β-phenyl-propionylchlorid (H 516) in konz. Ammoniak unter Eiskühlung (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER, *A.* **441**, 174). Aus α-Brom-β-phenyl-propionitril (s. u.) beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in warmer alkalischer Lösung oder besser bei 40-stdg. Aufbewahren mit 95%iger Schwefelsäure bei 25° (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 2338). — Tafeln (aus Benzol oder Wasser). F: 128,5° (B., L.), 127° (F., F., H.). — Liefert beim Behandeln mit Alkalilaugen Zimtsäure (B., L.).

Methylamid $C_{10}H_{12}ONBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-β-phenyl-propionylchlorid (H 516) und Methylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 357). — Krystalle (aus Petroläther). F: 104°. — Spaltet leicht Bromwasserstoff ab unter Bildung von Zimtsäure-methylamid.

Nitril, α-Brom-β-phenyl-propionitril $C_9H_8NBr = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-β-phenyl-propionamid mit Thionylchlorid (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER, *A.* **441**, 174). Beim Behandeln von Benzylcyanessigsäure mit Brom in Benzol (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 2337). — Schwach gelbliches Öl. Kp_{9-10}: 137—138° (B., L.); Kp_{10}: 130—135° (F., F., H.). D_{17}^{17}: 1,438 (B., L.). Flüchtig mit Wasserdampf (B., L.). Riecht etwas pfefferartig; bei der Destillation mit Wasserdampf tritt ein intensiver stechender Geruch auf (B., L.). —

Läßt sich durch Wasserstoffperoxyd in warmer alkalischer Lösung oder besser durch 95%ige Schwefelsäure bei 25° in α-Brom-β-phenyl-propionamid überführen; bei der Einw. stärkerer Schwefelsäure erfolgt leicht weitere Hydrolyse zur Säure und Abspaltung von Bromwasserstoff (B., L.). Beim Erhitzen mit wäßr. Natronlauge entstehen Zimtsäure, Blausäure und andere Produkte (B., L.).

α-Chlor-β-brom-β-phenyl-propionsäure, α-Chlor-β-brom-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHCl \cdot CO_2H$ (H 517). Spaltet beim Erwärmen mit 2 Mol methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad 95% Bromwasserstoff, aber keinen Chlorwasserstoff ab (HANSON, JAMES, *Soc.* **1928**, 1958).

Höherschmelzende β-Chlor-α-brom-β-phenyl-propionsäure, β-Chlor-α-brom-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 517). *B.* Entsteht neben etwa 3 Tln. der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) bei der Einw. von äquimolekularen Mengen Chlor und Brom auf Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff (HANSON, JAMES, *Soc.* **1928**, 1958). — Krystalle (aus Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff). F: 182°. — Spaltet beim Erwärmen mit 2 Mol methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad 61% Chlorwasserstoff und 39% Bromwasserstoff ab unter Bildung von Allo-β-chlor-zimtsäure (S. 396), α-Brom-zimtsäure (S. 398) und Allo-α-brom-zimtsäure (S. 399).

Niedrigerschmelzende β-Chlor-α-brom-β-phenyl-propionsäure, Allo-β-chlor-α-brom-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Prismen (aus Petroläther). F: 75° (HANSON, JAMES, *Soc.* **1928**, 1958). — Beim Erwärmen mit 2 Mol methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad werden 84% Chlorwasserstoff und 15% Bromwasserstoff abgespalten; aus dem Reaktionsgemisch wurde nur α-Brom-zimtsäure isoliert.

α.β.β-Trichlor-α-brom-β-phenyl-propionsäure, α.β.β-Trichlor-α-brom-hydrozimtsäure $C_9H_6O_2Cl_3Br = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CClBr \cdot CO_2H$. *B.* Neben wenig α.α.β.β-Tetrachlor-hydrozimtsäure bei der Einw. von Chlor auf cis-β-Chlor-α-brom-zimtsäure (S. 401) (HANSON, JAMES, *Soc.* **1928**, 2985). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 127°.

α.β-Dibrom-β-phenyl-propionsäuren, α.β-Dibrom-hydrozimtsäuren $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehendes Zimtsäuredibromid*** $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 517). *B.* Durch Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf rechtsdrehende höherschmelzende α-Brom-β-oxy-hydrozimtsäure (BERNER, RIIBER, *B.* **54**, 1957). — Prismen (aus Chloroform). F: 182°. $[\alpha]_D^{15}$: +45,8° (in absol. Alkohol). — Liefert beim Kochen mit Wasser rechtsdrehende höherschmelzende α-Brom-β-oxy-hydrozimtsäure (B., R., *B.* **54**, 1955).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 517). *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf rechtsdrehende β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 164° (Syst. Nr. 1107) und nachfolgendes gelindes Erwärmen mit Phosphorpentabromid (BERNER, RIIBER, *B.* **54**, 1960).

b) ***Linksdrehendes Zimtsäuredibromid*** $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 518). Liefert beim Kochen mit Wasser linksdrehende höherschmelzende α-Brom-β-oxy-hydrozimtsäure (Syst. Nr. 1073) (BERNER, RIIBER, *B.* **54**, 1955; vgl. ERLENMEYER, *Bio. Z.* **97** [1919], 216 Anm.).

c) ***Inakt. Zimtsäuredibromid*** $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 518; E I 202). *B.* Neben Zimtsäurebromhydrin beim Behandeln von Zimtsäure mit Brom in wäßr. Lösung (READ, WILLIAMS, *Soc.* **117**, 361; R., ANDREWS, *Soc.* **119**, 1778). Beim Erwärmen von inaktiver höherschmelzender oder niedrigerschmelzender α-Brom-β-oxy-hydrozimtsäure (Syst. Nr. 1073) mit rauchender Bromwasserstoffsäure (BERNER, RIIBER, *B.* **54**, 1957, 1959; vgl. GLASER, *A.* **147** [1868], 91). — F: 204° (korr.) (VAN DUIN, *R.* **45**, 347). Sublimiert höher als Allozimtsäuredibromid (B., R., *B.* **54**, 1947 Anm.). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder 90%iger Essigsäure trans-Zimtsäure (VAN D., *R.* **45**, 347). Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid in verd. Alkohol bei 25°: VAN D., *R.* **45**, 356. Beim Kochen mit Dimethylanilin in Benzol entstehen Styrol, β-Brom-styrol und Zimtsäure (AYYAR, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **6**, 85; *C.* **1923** III, 1012).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 518; E I 202). *B.* Neben α-Brom-β-methoxy-hydrozimtsäure-methylester bei der Einw. von Bromdampf auf eine Lösung von Zimtsäure in siedendem Methanol oder auf Zimtsäure-methylester in Methanol bei Zimmertemperatur (JACKSON, *Am. Soc.* 48, 2169). Beim Erwärmen der Methylester der inakt. Phenylglycerinsäuren (F: 141° und F: 122°) mit Phosphorpentabromid auf höchstens 80° bzw. 50° (BERNER, RIIBER, *B.* **54**, 1960). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol

oder 90%iger Essigsäure Zimtsäuremethylester (VAN DUIN, *R.* 45, 347). Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid in verd. Alkohol bei 25°: v. D., *R.* 45, 357. Zimtsäure-methylester entsteht auch beim Kochen von α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-methylester mit Dimethylanilin in Benzol (AYYAR, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 85; *C.* 1923 III, 1012).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 519; E I 202). *Darst.* Durch Einw. von Brom auf Zimtsäure-äthylester in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung (ABBOTT, ALTHOUSEN, *Org. Synth.* 12 [1932], 36; Coll. Vol. II [1943], 270). — F: 76° (korr.) (VAN DUIN, *R.* 45, 347). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder 90%iger Essigsäure Zimtsäure-äthylester (VAN D., *R.* 45, 347). Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid in verd. Alkohol bei 25°: VAN D., *R.* 45, 357. Beim Kochen mit Natriummalonester in Alkohol erhält man 3-Phenyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2)-triäthylester als Hauptprodukt neben Zimtsäure-äthylester, Phenylpropiolsäure-äthylester, Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester und einem bei 205° (17 mm) siedenden Produkt, das bei der Hydrolyse mit Salzsäure Acetophenon gibt (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1246). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchmie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 393.

l-Menthylester $C_{19}H_{26}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (H 519). $[M]_D^{20}$: —202,1° (Benzol; c = 5) (MCCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* 49, 456).

d-Bornylester $C_{19}H_{24}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$ (E I 202). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 394.

Amid $C_9H_9ONBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH_2$ (H 519). *B.* Aus Zimtsäure-amid und Brom in Chloroform im diffusen Tageslicht (STOBBE, *B.* 58, 2863).

d) ***Allozimtsäuredibromid*** $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$ (H 520; E I 203). Sublimiert bei niedrigerer Temperatur als Zimtsäuredibromid (BERNER, RIIBER, *B.* 54, 1947 Anm.).

H 520, Z. 13 v. o. statt „Cinchonins" lies „Cinchonidins".

α.β-Dibrom-β-[2-chlor-phenyl]-propionsäure, 2-Chlor-α.β-dibrom-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2ClBr_2 = C_6H_4Cl\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$ (E I 203). Liefert mit 2 Mol alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad cis- und trans-2-Chlor-α-brom-zimtsäure (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 794).

α.β-Dibrom-β-[3-chlor-phenyl]-propionsäure, 3-Chlor-α.β-dibrom-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2ClBr_2 = C_6H_4Cl\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Chlor-zimtsäure und Brom in essigsaurer Lösung (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 794). — F: 176°. — Reagiert mit alkoh. Kalilauge analog der vorangehenden Verbindung.

α.β-Dibrom-β-[4-chlor-phenyl]-propionsäure, 4-Chlor-α.β-dibrom-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2ClBr_2 = C_6H_4Cl\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (REICH, Mitarb., *Helv.* 3, 794). — F: 187°. — Reagiert mit alkoh. Kalilauge analog den vorangehenden Verbindungen.

β-Chlor-α.β-dibrom-β-phenyl-propionsäure, β-Chlor-α.β-dibrom-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2ClBr_2 = C_6H_5\cdot CClBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf cis- oder trans-β-Chlor-zimtsäure (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 115; *C.* 1923 III, 753). — Prismen (aus Chloroform). F: 143—144° (Zers.).

α.β.β-Tribrom-β-phenyl-propionsäure, α.β.β-Tribrom-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2Br_3 = C_6H_5\cdot CBr_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$ (H 520). *B.* Bei der Einw. von Brom auf cis- oder trans-β-Brom-zimtsäure in Chloroform (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 114; *C.* 1923 III, 753). — Über die Bildung von cis- und trans-α.β-Dibrom-zimtsäure bei der Einw. von alkoh. Kalilauge unter verschiedenen Bedingungen vgl. AYYAR, S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 81; *C.* 1923 III, 1011. Beim Kochen mit Dimethylanilin in Benzol entsteht α.β-Dibrom-styrol (A., S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 87; *C.* 1923 III, 1011).

Methylester $C_{10}H_9O_2Br_3 = C_6H_5\cdot CBr_2\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf cis- oder trans-β-Brom-zimtsäure-methylester in Chloroform (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 114; *C.* 1923 III, 753). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 42—43° (Zers.) (S., W.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (S., W.). — Über die Bildung von cis- und trans-α.β-Dibrom-zimtsäure bei der Einw. von alkoh. Kalilauge unter verschiedenen Bedingungen vgl. AYYAR, S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 82; *C.* 1923 III, 1011. Gibt beim Kochen mit Dimethylanilin in Benzol trans-β-Brom-zimtsäure-methylester (S. 398) (A., S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 87; *C.* 1923 III, 1012).

α.α.β-Tribrom-β-phenyl-propionsäure, α.α.β-Tribrom-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2Br_3 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CBr_2\cdot CO_2H$ (H 520). *B.* Durch Einw. von Brom auf cis- und trans-α-Brom-zimtsäure in Chloroform (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 112; *C.* 1923 III, 753). — Krystalle

(aus Chloroform). F: 152—153° (korr.) (S., W.). — Über die Bildung von cis- und trans-α.β-Dibrom-zimtsäure bei der Einw. von alkoh. Kalilauge unter verschiedenen Bedingungen vgl. AYYAR, S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 76; *C.* 1928 III, 1011. Beim Erwärmen mit wäßr. Kalilauge erhält man hauptsächlich α.β-Dibrom-styrol (A., S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 76). α.β-Dibrom-styrol entsteht auch bei der Umsetzung mit Dimethylanilin in Benzol als Hauptprodukt (A., S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 86; *C.* 1928 III, 1012).

Methylester $C_{10}H_9O_2Br_3 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CBr_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf cis- oder trans-α-Brom-zimtsäure-methylester in Chloroform (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 112; *C.* 1923 III, 753). — Über die Bildung von cis- und trans-α.β-Dibrom-zimtsäure bei der Einw. von alkoh. Kalilauge unter verschiedenen Bedingungen vgl. AYYAR, S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 80; *C.* 1923 III, 1011. Gibt beim Kochen mit Dimethylanilin in Alkohol oder Benzol hauptsächlich trans-α-Brom-zimtsäure-methylester (A., S., *J. indian Inst. Sci.* 6, 86; *C.* 1928 III, 1012).

β-Chlor-α-jod-β-phenyl-propionsäure, β-Chlor-α-jod-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClI = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CHI\cdot CO_2H$ (H 521; E I 204). *Darst.* Durch 15-stdg. Aufbewahren von Zimtsäure mit 1,25 Mol Chlorjod in Tetrachlorkohlenstoff (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 50, 2255). — F: 124° bis 126° (Zers.). — Liefert bei längerer Einw. von Methanol in Gegenwart von Calciumcarbonat α-Jod-β-methoxy-hydrozimtsäure und reagiert analog mit Propylalkohol und Butylalkohol; bei der Umsetzung mit Isopropylalkohol und bei sehr langer Einw. von tert.-Butylalkohol entsteht Zimtsäure als Hauptprodukt.

Methylester $C_{10}H_{10}O_2ClI = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CHI\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 521). *B.* Bei ca. 15-stdg. Einw. von 1,25 Mol Chlorjod auf Zimtsäure-methylester in Tetrachlorkohlenstoff (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 50, 2255). — Liefert bei längerer Einw. von Methanol in Gegenwart von Calciumcarbonat α-Jod-β-methoxy-hydrozimtsäure-methylester.

β-[2-Nitro-phenyl]-propionsäure, 2-Nitro-hydrozimtsäure $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 521). *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro-benzylmalonsäure auf 170° (JAENISCH, *B.* 56, 2448). — Gibt beim Erhitzen mit Brom und rotem Phosphor auf 100° und Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Wasser α-Brom-2-nitro-hydrozimtsäure. — $Ca(C_9H_8O_4N)_2 + 2H_2O$. Krystalle. — $Zn(C_9H_8O_4N)_2 + 2H_2O$. Krystalle. — Weitere Salze: J.

Methylester $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Öl. Kp_{12}: 171—172° (JAENISCH, *B.* 56, 2449).

Chlorid, β-[2-Nitro-phenyl]-propionylchlorid $C_9H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. Nadeln (aus Petroläther). F: 43° (JAENISCH, *B.* 56, 2449).

Amid, β-[2-Nitro-phenyl]-propionamid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln und Nadeln (aus Wasser). F: 121—122° (JAENISCH, *B.* 56, 2449).

Bromamid $C_9H_9O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NHBr$. *B.* Durch Eintragen von 2-Nitro-hydrozimtsäure-amid in eine gekühlte Kaliumhypobromit-Lösung (JAENISCH, *B.* 56, 2449). — Gelbe Nadeln. F: 136—137°. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge auf 80—90° 2-Nitro-β-phenäthylamin.

Nitril, β-[2-Nitro-phenyl]-propionitril $C_9H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von 2-Nitro-hydrozimtsäure-amid mit Thionylchlorid (JAENISCH, *B.* 56, 2450). — Krystalle (aus Petroläther). F: 41—42°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert beim Behandeln mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure 2-Amino-chinolin.

β-[3-Nitro-phenyl]-propionsäure, 3-Nitro-hydrozimtsäure $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 521). *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-benzylmalonsäure auf 180° (GULLAND, Mitarb., *Soc.* 1929, 1671).

Amid, β-[3-Nitro-phenyl]-propionamid $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Benzol). F: 99° (GULLAND, Mitarb., *Soc.* 1929, 1671). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumhypochlorit-Lösung auf 60—70° 3-Nitro-β-phenäthylamin.

4-Nitro-hydrozimtsäure-chlorid, β-[4-Nitro-phenyl]-propionylchlorid $C_9H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$ (E I 204). Kp_7: 204° (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* 123, 1505). — Liefert beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Thionylchlorid 4-Nitro-hydrozimtaldehyd.

4-Nitro-hydrozimtsäure-nitril, β-[4-Nitro-phenyl]-propionitril $C_9H_8O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Zutropfen von Hydrozimtsäure-nitril zu stark gekühlter Salpetersäure (D: 1,48) unterhalb 5—7° (ZEMPLÉN, Mitarb., *B.* 61, 2491). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79,5°.

α-Brom-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, α-Brom-2-nitro-hydrozimtsäure $C_9H_8O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Durch allmähliches Erhitzen von 2-Nitro-hydrozimtsäure mit Brom und rotem Phosphor auf 100° bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung und

Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Wasser (JAENISCH, *B.* 56, 2450). Durch Schmelzen von [2-Nitro-benzyl]-brommalonsäure (J.). — Rhomboeder (aus Benzol). F: 115—116°. — Liefert beim Behandeln mit heißer Barytlauge, Natronlauge oder wäßr. Ammoniak 2-Nitro-zimtsäure. Beim Kochen mit 1 Mol Silbernitrat-Lösung entsteht 2-Nitro-α-oxy-hydrozimtsäure.

α.β-Dibrom-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-2-nitro-hydrozimtsäure, 2-Nitro-zimtsäuredibromid $C_9H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 523; E I 204). *B.* Entsteht aus 2-Nitro-zimtsäure in fast quantitativer Ausbeute bei der Einw. von Brom in Eisessig bei 100° (DANN, HOWARD, DAVIES, *Soc.* 1928, 607). — Gibt beim Erhitzen mit 30%iger wäßriger Natriumacetat-Lösung die krystallisierte und die ölige Form des β-Brom-2-nitro-styrols (D., H., D.); nach REICH, CHANG (*Helv.* 3, 240) entsteht beim Erwärmen mit Natrium-acetat auf dem Wasserbad in wäßr. Lösung die feste Form, in absol. Alkohol die ölige Form des β-Brom-2-nitro-styrols.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 524). Liefert beim Aufbewahren mit Pyridin trans-α-Brom-2-nitro-zimtsäure-äthylester (RUGGLI, BOLLIGER, *Helv.* 4, 632). Beim Kochen mit Natriumacetat in absol. Alkohol entsteht Allo-α-brom-2-nitro-zimt-säure-äthylester (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 238).

l-Menthylester $C_{19}H_{25}O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 2-Nitro-zimtsäure-l-menthylester und Brom in Chloroform bei 37° (MCCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* 49, 453). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93—93,5°. $[M]_D^{20}$: —76,0° (Benzol; c = 5).

α.β-Dibrom-β-[3-nitro-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-3-nitro-hydrozimtsäure, höher-schmelzendes 3-Nitro-zimtsäuredibromid $C_9H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (E I 204). *B.* Entsteht aus 3-Nitro-zimtsäure in fast quantitativer Ausbeute bei der Einw. von Brom in Eisessig bei 100° (DANN, HOWARD, DAVIES, *Soc.* 1928, 607). — Gibt beim Erhitzen mit 30%iger Natriumacetat-Lösung die krystallisierte und die ölige Form des β-Brom-3-nitro-styrols.

α.β-Dibrom-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-4-nitro-hydrozimtsäure, 4-Nitro-zimtsäuredibromid $C_9H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 524; E I 205). *B.* Entsteht aus 4-Nitro-zimtsäure in fast quantitativer Ausbeute bei der Einw. von Brom in Eisessig bei 100° (DANN, HOWARD, DAVIES, *Soc.* 1928, 607). — Gibt beim Erwärmen mit 30%iger wäßriger Natriumacetat-Lösung höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes β-Brom-4-nitro-styrol (D., H., D.); die Angaben von REICH, CHANG (*Helv.* 3, 239), wonach man beim Erwärmen von α.β-Dibrom-4-nitro-hydrozimtsäure mit wäßr. Natriumacetat-Lösung oder wäßr. Sodalösung die höherschmelzende, mit Natriumacetat in absol. Alkohol die niedrigerschmelzende Form erhält, konnten DANN, HOWARD, DAVIES nur bezüglich der Bildung der niedrigerschmelzenden Form bestätigen.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 524). Liefert beim Kochen mit Natriumacetat in absol. Alkohol cis- und trans-α-Brom-4-nitro-zimtsäure-äthylester (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 236).

l-Menthylester $C_{19}H_{25}O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-zimtsäure-l-menthylester mit Pyridin-hydrotribromid in Eisessig anfangs bei 3—6°, zuletzt bei 37° (MCCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* 49, 453). — Krystalle. F: 48°.

Derivate der Monothiohydrozimtsäure.

Thiohydrozimtsäure-amid, β-Phenyl-thiopropionamid $C_9H_{11}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln von Hydrozimtsäure-amid mit Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol, zuletzt bei 70—80° (KINDLER, *A.* 431, 209). Aus Hydrozimtsäure-nitril und Schwefel-wasserstoff in absol. Alkohol bei 60° in Gegenwart von Natriumdisulfid unter 1,25—1,5 Atm. Druck (K., *A.* 431, 205) oder besser in Gegenwart von Natriumäthylat unter 1,75 Atm. Druck (K., *A.* 452, 118). — F: 87° (K., *A.* 431, 205). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther (K., *A.* 431, 205). — Liefert bei der Reduktion mit Aluminium-amalgam in Alkohol oder Äther bei Gegenwart von Wasser γ.γ'-Diphenyl-dipropylamin und geringere Mengen γ-Phenyl-propylamin (K., *A.* 431, 213).

Thiohydrozimtsäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-β-phenyl-thiopropionamid $C_{11}H_{15}NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Propiophenon mit 1,1 Mol Dimethylamin und Schwefel im Rohr auf 140—150° (KINDLER, *Ar.* 1927, 408). Durch Behandeln von Hydro-zimtsäure-dimethylamid mit Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol, zuletzt bei 70° bis 80° (K., *A.* 431, 209). — F: 55—56° (K., *Ar.* 1927, 408).

2. ***α-Phenyl-propionsäure, Methyl-phenyl-essigsäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung von inakt. α-Phenyl-propionsäure mit Hilfe von Strychnin (RAPER, *Soc.* 123, 2558). Eine schwach rechtsdrehende α-Phenyl-propionsäure findet sich in geringer Menge

im Hundeharn nach Verfütterung von inakt. α-Phenyl-propionsäure, neben rechtsdrehendem [α-Phenyl-propionyl]-glycin (KAY, R., *Biochem. J.* **16**, 470). — Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{20}$: +81,1° (Alkohol; c = 3), +76,2° (Chloroform; c = 3) (R.). — Strychninsalz. Krystalle (aus verd. Alkohol). Das lufttrockene Salz zeigte $[\alpha]_D^{20}$: —15,5° (Alkohol, c = 4) (R.).

Rechtsdrehendes [α-Phenyl-propionyl]-glycin $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bildung aus inakt. α-Phenyl-propionsäure im Organismus des Hundes (KAY, RAPER, *Biochem. J.* **16**, 470) s. im vorangehenden Artikel. Aus dem Chlorid der rechtsdrehenden α-Phenyl-propionsäure und Glycin in alkal. Lösung (K., R.). — Krystalle (aus Wasser). F: 103°.

b) ***Inakt. α-Phenyl-propionsäure, Hydratropasäure,*** Desoxytropasäure $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 524; E I 206). *B.* Durch Oxydation von Hydratropaaldehyd mit Silberoxyd in Gegenwart eines geringen Überschusses an Natriumhydroxyd (KAY, RAPER, *Biochem. J.* **16**, 469). Aus der Natriumverbindung des Phenylessigsäure-benzylesters durch Einw. von Methyljodid in Äther oder Benzol und Verseifen des erhaltenen Benzylesters (RAMART, HALLER, *C. r.* **178**, 1586). Bei der Hydrierung von Atropasäure in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (HESS, WAHL, *B.* **55**, 2000). — Kp: 260—262° (H., W.); Kp_{24}: 161° (RAPER, *Soc.* **123**, 2558); Kp_{15}: 148° (RAM., HA.). Adsorption aus wäßr. Lösung durch Kohle: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 71; *Ж.* **60**, 111. — Läßt sich mit Hilfe von Strychnin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (RAPER). — Wird im Organismus des Hundes zu etwa $^2/_3$ unter bevorzugtem Abbau der linksdrehenden Komponente oxydiert; der Rest wird als schwach rechtsdrehende α-Phenyl-propionsäure und rechtsdrehendes [α-Phenyl-propionyl]-glycin im Harn ausgeschieden (KAY, RAPER; RAPER, *Soc.* **123**, 2557). Ist für Hunde nur schwach giftig (K., R.).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 525). *B.* Aus Hydratropasäure und Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (OLSSON, *Ph. Ch.* **125**, 247). Beim Zufügen von 30%iger Kalilauge zu einer erwärmten Mischung aus der α-Form des Formylphenylessigesters und Dimethylsulfat (WISLICENUS, v. SCHRÖTTER, *A.* **424**, 221). — Schweres Öl. Kp: 229—230° (W., v. SCH.); Kp_8: 100,5° (O.). D_4^{18}: 1,0216; n_D^{18}: 1,4943 (O.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 20°: O. Gibt beim Behandeln mit 2 Mol Phenylmagnesiumbromid und Kochen des Reaktionsgemisches mit Acetanhydrid 1.1.2-Triphenylpropen-(1) (ZIEGLER, GRABBE, ULRICH, *B.* **57**, 1989 Anm. 19).

Bromid $C_9H_9OBr = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot COBr$. *B.* Beim Erwärmen von Hydratropasäure mit Thionylbromid auf dem Wasserbad (HESS, WAHL, *B.* **55**, 2000). — Gelbliches, stechend riechendes Öl. Kp_{13}: 106—107°. — Setzt sich mit kaltem Wasser nur langsam um.

Amid $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 525). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-Phenyl-propylalkohol und wenig β-Phenyl-propylamin (RAMART, AMAGAT, *C. r.* **184**, 32; *A. ch.* [10] **8**, 282).

Inakt. [α-Phenyl-propionyl]-glycin $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 105° (KAY, RAPER, *Biochem. J.* **16**, 471).

α-Phenyl-propionitril, Hydratropasäurenitril, α-Phenäthylcyanid $C_9H_9N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CN$ (H 525; E I 206). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Umsetzung von α-Phenäthylmagnesiumbromid mit Chlorcyan in Äther (GRIGNARD, ONO, *Bl.* [4] **39**, 1593). — Kp_{12}: 127—128°.

c) ***Substitutionsprodukte von α-Phenyl-propionsäuren*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Inakt. α-Chlor-α-phenyl-propionsäure, dl-α-Chlor-hydratropasäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 525; E I 207). *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf inakt. α-Oxy-α-phenyl-propionsäure (MCKENZIE, CLOUGH, *Soc.* **97** [1910], 1021).

Linksdrehender α-Chlor-α-phenyl-propionsäure-äthylester, l-α-Chlor-hydratropasäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 206, Z. 11 v. u.). Drehung in absol. Alkohol und in alkoh. Calciumchlorid-Lösung: WAGNER-JAUREGG, *M.* **53**/**54**, 809.

Linksdrehende β-Chlor-α-phenyl-propionsäure, l-β-Chlor-hydratropasäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung von inakt. β-Chlor-α-phenyl-propionsäure mit Hilfe von Morphin in Methanol bei 42° (MCKENZIE, STRATHERN, *Soc.* **127**, 86). — Tafeln (aus Petroläther). F: 62,5—63,5°. $[\alpha]_D^{16}$: —122,6° (Benzol; c = 3,5); $[\alpha]_D^{15,5}$: —115,5° (Aceton; c = 3). Schwer löslich in Petroläther, leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Alkohol. — Liefert beim Kochen mit wäßr. Sodalösung l-Tropasäure. Bei längerer Einw. von bei 0° gesättigtem wäßrigem Ammoniak im Rohr bei Zimmertemperatur entsteht l-Tropasäure-amid. — Morphinsalz. Prismen (aus Methanol).

Inakt. β-Chlor-α-phenyl-propionsäure, dl-β-Chlor-hydratropasäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CO_2H$ (H 525; E I 207). Läßt sich mit Hilfe von Morphin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (MCKENZIE, STRATHERN, *Soc.* **127**, 86). Liefert bei längerer Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak unter Druck bei Zimmertemperatur dl-Tropasäure-amid. Beim

Kochen mit Natriummalonester in Alkohol entsteht 3-Phenyl-propan-tricarbonsäure-(1.1.3)-triäthylester (v. Bezňák, *Bio. Z.* **205**, 417).

α.β-Dichlor-α-phenyl-propionsäure-chlorid, α.β-Dichlor-hydratropasäure-chlorid $C_9H_7OCl_3$ = $C_6H_5 \cdot CCl(CH_2Cl) \cdot COCl$ (E I 207). *B.* Beim Erhitzen von Atropasäure mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (Staudinger, Ruzicka, *A.* **380** [1911], 296).

α-Brom-α-phenyl-propionsäure, α-Brom-hydratropasäure, Methyl-phenyl-bromessigsäure $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 525). Das aus Atrolactinsäure hergestellte Präparat von Fittig, Kast (*A.* **206** [1880], 28) ist schwach rechtsdrehend; $[\alpha]_D$: +1,52° (Alkohol; c = 1) (Wagner-Jauregg, *M.* **53/54**, 812).

β-Brom-α-phenyl-propionsäure, β-Brom-hydratropasäure $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH(CH_2Br) \cdot CO_2H$ (H 526). Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97° (Gadamer, Hammer, *Ar.* **259**, 134).

3. ***2-Äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Äthyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 526; E I 207). D_4^{100}: 1,0413 (Krollpfeiffer, *A.* **430**, 216). n_α^{100}: 1,5054; n_D^{100}: 1,5099; n_β^{100}: 1,5231; n_γ^{100}: 1,5338. Dichten und Brechungsindices einiger Lösungen in Chinolin: K.

4. ***o-Tolylessigsäure*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

o-Tolylacetonitril, 2-Methyl-benzylcyanid, o-Xylylcyanid $C_9H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 527). Zur Bildung aus o-Xylylbromid (oder -chlorid) und Kaliumcyanid (H 527) vgl. Meisenheimer, Mitarb., *A.* **468**, 217.

o-Tolyl-nitroacetonitril bzw. **o-Tolyl-isonitroacetonitril** $C_9H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NO_2) \cdot CN$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NO_2H) \cdot CN$ (H 528). Zur Bildung aus o-Tolyl-acetonitril und Äthylnitrat (H 528) vgl. Meisenheimer, Mitarb., *A.* **468**, 217.

5. ***m-Tolylessigsäure*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

m-Tolylacetonitril, 3-Methyl-benzylcyanid, m-Xylylcyanid $C_9H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 528; E I 208). Zur Bildung aus m-Xylylbromid (oder -chlorid) und Kaliumcyanid (H 528) vgl. Titley, *Soc.* **1926**, 514; Meisenheimer, Mitarb., *A.* **468**, 217. — Kp_{745}: 245—247° (unter geringer Zersetzung); Kp_{15}: 133° (T., *Soc.* **1926**, 514). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol β-m-Tolyl-äthylamin und m-Xylol (T., *Soc.* **1926**, 516).

m-Tolyl-nitroacetonitril bzw. **m-Tolyl-isonitroacetonitril** $C_9H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NO_2) \cdot CN$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NO_2H) \cdot CN$ (H 529). Zur Bildung aus m-Tolyl-acetonitril und Äthylnitrat (H 529) vgl. Meisenheimer, Mitarb., *A.* **468**, 217.

6. ***4-Äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Äthyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 529). *B.* Beim Behandeln von Äthylbenzol mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff anfangs unter starker Kühlung, zuletzt bei Zimmertemperatur, und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis (Schönberg, Kraemer, *B.* **55**, 1189). Neben 4-Äthyl-benzylalkohol beim Behandeln von 4-Äthyl-benzaldehyd mit konz. Kalilauge (v. Braun, Engel, *A.* **436**, 305). Durch Oxydation von 4-Äthyl-acetophenon mit alkal. Permanganat-Lösung bei Zimmertemperatur (Kindler, *A.* **452**, 102). — F: 113,5° (korr.) (Ki.). — Liefert bei energischer Oxydation mit Permanganat Terephthalsäure (v. B., E.).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{15}: 129—130° (Kindler, *A.* **452**, 102). — Geschwindigkeit der Verseifung in 0,025n-wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 30°: K., *A.* **452**, 103; *Ar.* **1929**, 543.

7. ***p-Tolylessigsäure, 4-Methyl-phenylessigsäure*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 530; E I 208). *B.* Beim Erhitzen von p-Tolyl-[4-methyl-benzyl]-keton mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 138° (Danilow, Venus-Danilowa, *B.* **59**, 1039; Ж. **57**, 438).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 530). Kp_{20}: 124° (Kindler, *A.* **452**, 108). — Geschwindigkeit der Verseifung in 0,02n-alkoholisch-wäßriger Natronlauge bei 30°: K., *A.* **452**, 108; *Ar.* **1929**, 544.

p-Tolylacetonitril, 4-Methyl-benzylcyanid, p-Xylylcyanid $C_9H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 530). *B.* Aus p-Xylylchlorid oder -bromid (vgl. H 530) und Kaliumcyanid in siedendem verdünntem Alkohol (Titley, *Soc.* **1926**, 515; Meisenheimer, Mitarb., *A.* **468**, 217), besser aus p-Xylylbromid und Kaliumcyanid in wäßr. Aceton (v. Braun, Wirz, *B.* **60**, 105). — Kp_{14}: 135° (T.); Kp_{13}: 122° (Rupe, Wiederkehr, *Helv.* **7**, 657). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol β-p-Tolyl-äthylamin und wenig p-Xylol (T.). Liefert beim Behandeln mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Verseifen des Reaktionsprodukts mit warmem Wasser p-Tolylacetaldehyd (Stephen, *Soc.* **127**, 1877). Beim Erwärmen mit Natriumamid in absol. Äther und Versetzen der entstandenen Natriumverbindung mit Methyljodid erhält man 4-Methyl-hydratropasäure-nitril; mit Äthyljodid entsteht in analoger Reaktion Äthyl-p-tolyl-essigsäure-nitril (R., W.).

p-Tolyl-nitroacetonitril bzw. **p-Tolyl-isonitroacetonitril** $C_9H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NO_2) \cdot CN$ bzw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NO_2H) \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von p-Tolylacetonitril mit Äthylnitrat und Kaliumäthylat-Lösung in Äther (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* 468, 217; vgl. M., WEIBEZAHN, *B.* 54, 3201). Das Natriumsalz entsteht aus p-Tolylfuroxan (F: 100—101°; Syst. Nr. 4492) beim Behandeln mit 10%iger Natronlauge oder beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung (PONZIO, AVOGADRO, *G.* 57, 138). — Bei der Reduktion mit Zink in alkal. Lösung erhält man Oximino-p-tolylessigsäure-nitril (P., A.). Liefert beim Kochen mit 5%iger Natronlauge das Natriumsalz des p-Tolyl-nitromethans (M., Mitarb., *A.* 468, 217). — Natriumsalz $NaC_9H_7O_2N_2$. Blättchen (P., A.).

p-Tolylthioessigsäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-p-tolylthioacetamid $C_{11}H_{15}NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-acetophenon mit 1,1 Mol Dimethylamin und Schwefel im Rohr auf 140—150° (KINDLER, *Ar.* 1927, 408). — F: 72°.

8. ***1.3-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(2), 2.6-Dimethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2$, Formel I (H 531). Beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-benzamid mit 100%iger Phosphorsäure auf 145—150° (BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 602). Zur Bildung aus 4-Amino-2.6-dimethylbenzoesäure nach NOYES (*Am.* 20, 813; H 531) vgl. HUFFERD, NOYES, *Am. Soc.* 43, 929. — Siedet bei 17 mm Druck bei 155—160°; ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (H., N., *Am. Soc.* 43, 930). Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 25°: H., N., *Am. Soc.* 43, 934. — Bei der Einw. von Natrium in siedendem Isoamylalkohol erhält man 2.6-Dimethyl-Δ^3-tetrahydrobenzoesäure und einen Rückstand, der bei der Behandlung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure und nachfolgenden Reduktion mit Natriumamalgam in Natriumdicarbonat-Lösung in 2.6-Dimethyl-hexahydrobenzoesäure übergeht (H., N., *Am. Soc.* 43, 930). Wird bei 4-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure zu 2,8—3,5%, bei 64-stdg. Kochen mit Isoamylalkohol + konz. Schwefelsäure zu 5,5% verestert (H., N., *Am. Soc.* 43, 933).

2.6-Dimethyl-benzamid $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.6-Dimethyl-benzonitril mit konz. Schwefelsäure auf 75—80° (BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 602). — Prismen (aus Benzol oder Wasser). F: 138,5—139° (korr.). Leicht löslich in Äther und Alkohol. Löslich in verd. Schwefelsäure. — Liefert beim Erhitzen mit 100%iger Phosphorsäure auf 145° bis 150° 2.6-Dimethyl-benzoesäure.

2.6-Dimethyl-benzonitril $C_9H_9N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CN$ (H 531). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 75—80° 2.6-Dimethyl-benzamid (BERGER, OLIVIER, *R.* 46, 602).

9. ***2.4-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.4-Dimethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2$, Formel II (H 531; E I 209). *B.* Beim Eintragen von 1.4-Dimethyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) (E II 6, 101) in eiskalte konzentrierte Schwefelsäure (ZINCKE, NASSAUER bei v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* 55, 2181). Durch Einw. von Natriumhypobromit-Lösung auf 2.4-Dimethyl-acetophenon bei 0° (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2275, 2283). Beim Kochen von ω.ω.ω-Trichlor-2.4-dimethyl-acetophenon mit verd. Natronlauge (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] 123, 322).

Methylester $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid und Methanol (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2284). — F: —2° bis —1°. Kp_{762}: 232—233°.

2.4-Dimethyl-benzoylchlorid $C_9H_9OCl = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot COCl$ (H 532). *B.* Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-benzoesäure mit 1,1 Mol Thionylchlorid (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2284). — Kp_{760}: 234—236°; Kp_{15}: 113—115°. — 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid gibt bei der Chlorierung bei 180—220° im ultravioletten Licht bis zur Aufnahme von 3 Atomen Chlor ein Gemisch aus 2.4-Bis-chlormethyl-benzoylchlorid, 2.4-Bis-dichlormethyl-benzoylchlorid und wenig 2-Chlormethyl-4-dichlormethyl-benzoylchlorid (P., ST., *Soc.* 127, 2278, 2289). Führt man die Reaktion bis zur Aufnahme von 4 Atomen Chlor weiter, so erhält man 2.4-Bis-dichlormethyl-benzoylchlorid in 60—70%iger Ausbeute (P., ST., *Soc.* 127, 2280, 2291); bei der Aufnahme von 5 Atomen Chlor erhält man ein Gemisch aus etwa gleichen Mengen 4-Dichlormethyl-2-trichlormethyl-benzoylchlorid und 2-Dichlormethyl-4-trichlormethyl-benzoylchlorid, während bei der Aufnahme von 6 Atomen Chlor 2.4-Bis-trichlormethyl-benzoylchlorid entsteht (P., ST., *Soc.* 127, 2281, 2293, 2295). In analoger Weise erhält man bei der Bromierung im Sonnenlicht bei 160° bis 180° oder besser im ultravioletten Licht bei 160° bzw. bei 150—190° je nach den Mengenverhältnissen 4-Methyl-2-brommethyl-benzoylbromid und wenig nicht rein erhaltenes 2-Methyl-4-brommethyl-benzoylbromid oder 2.4-Bis-brommethyl-benzoylbromid und sehr wenig nicht rein erhaltenes 2(oder 4)-Methyl-4(oder 2)-dibrommethyl-benzoylbromid (?) [nachgewiesen als Phenylhydrazon der 2(oder 4)-Methyl-4(oder 2)-formyl-benzoesäure] (P., ST., *Soc.* 127, 2276, 2284, 2286).

5-Chlor-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_9O_2Cl$, Formel III. *B.* Durch Oxydation von 5-Chlor-2.4-dimethyl-butyrophenon mit verd. Chromschwefelsäure (MORGAN, HICKINBOTTOM, *Soc.* 119, 1891). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

2.4-Bis-chlormethyl-benzoylchlorid $C_9H_7OCl_3 = (CH_2Cl)_2C_6H_3 \cdot COCl$. *B.* s. S. 350 im Artikel 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid. — Nicht rein isoliert. — Geht beim Erwärmen mit Methanol und nachfolgenden Kochen des erhaltenen Esters in 5-Chlormethyl-phthalid über (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2278, 2289).

I. CO_2H; CH_3, CH_3 II. CO_2H; CH_3; CH_3 III. CO_2H; CH_3; Cl; CH_3 IV. CO_2H; Cl, CH_3; Cl, Cl; CH_3 V. CO_2H; CH_3; Br; CH_3

3.5.6-Trichlor-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_7O_2Cl_3$, Formel IV. *B.* Durch Kochen des Nitrils (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (BUREŠ, BORGMANN, *Č. čsl. Lékárn.* 7 [1927], 279; *C.* 1928 I, 1171). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 191,5°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

3.5.6-Trichlor-2.4-dimethyl-benzonitril $C_9H_6NCl_3 = (CH_3)_2C_6Cl_3 \cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 2.5.6-Trichlor-4-amino-m-xylol mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (BUREŠ, BORGMANN, *Č. čsl. Lékárn.* 7, 279; *C.* 1928 I, 1171). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218°. — Riecht nach bitteren Mandeln.

2-Chlormethyl-4-dichlormethyl-benzoylchlorid $C_9H_6OCl_4 = CHCl_2 \cdot C_6H_3(CH_2Cl) \cdot COCl$. *B.* s. S. 350 im Artikel 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid. — Nicht rein erhalten. Geht beim Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser in 5-Formyl-phthalid über (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2279, 2290).

2.4-Bis-dichlormethyl-benzoesäure $C_9H_6O_2Cl_4 = (CHCl_2)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf 2.4-Bis-dichlormethyl-benzoylchlorid bei 60° (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2291). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 159—160°.

Methylester $C_{10}H_8O_2Cl_4 = (CHCl_2)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Bis-dichlormethyl-benzoylchlorid und Methanol (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2291). — Öl. Kp_{12}: 186—188°. — Geht beim Kochen unter gewöhnlichem Druck in 3-Chlor-5-dichlormethyl-phthalid über.

2.4-Bis-dichlormethyl-benzoylchlorid $C_9H_5OCl_5 = (CHCl_2)_2C_6H_3 \cdot COCl$. *B.* s. S. 350 im Artikel 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid. — Fast farbloses Öl. Kp_{10}: 192—193° (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2291). — An feuchter Luft ziemlich beständig. Liefert beim Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure auf 60° 2.4-Bis-dichlormethyl-benzoesäure, oberhalb 60° tritt weitere Hydrolyse ein. Beim Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser unter Luftabschluß entsteht 2.4-Diformyl-benzoesäure.

4-Dichlormethyl-2-trichlormethyl-benzoylchlorid $C_9H_4OCl_6 = CHCl_2 \cdot C_6H_3(CCl_3) \cdot COCl$. *B.* s. S. 350 im Artikel 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid. — Nicht rein isoliert. — Gibt beim Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser und nachfolgenden Behandeln mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung das Phenylhydrazon der 4-Formyl-phthalsäure (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2281, 2295).

2-Dichlormethyl-4-trichlormethyl-benzoylchlorid $C_9H_4OCl_6 = CCl_3 \cdot C_6H_3(CHCl_2) \cdot COCl$. *B.* s. S. 350 im Artikel 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid. — Nicht rein isoliert. — Gibt beim Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser 2-Formyl-terephthalsäure (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2281, 2293).

2.4-Bis-trichlormethyl-benzoesäure $C_9H_4O_2Cl_6 = (CCl_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 14-tägigem Aufbewahren von 2.4-Bis-trichlormethyl-benzoylchlorid mit wasserfreier Ameisensäure bei 60° (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2296). — Nadeln (aus Ligroin). F: 170—171°.

Methylester $C_{10}H_6O_2Cl_6 = (CCl_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Bis-trichlormethyl-benzoylchlorid mit Methanol (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2296). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{15}: ca. 210°. — Geht beim Kochen unter gewöhnlichem Druck in 3.3-Dichlor-5-trichlormethyl-phthalid über. — Der Dampf riecht stechend und reizt zu Tränen.

2.4-Bis-trichlormethyl-benzoylchlorid $C_9H_3OCl_7 = (CCl_3)_2C_6H_3 \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von 6 Atomen Chlor auf 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid im ultravioletten Licht bei 220° (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2282, 2295). — Farbloses Öl. Kp_{15}: 192—196°. — Gibt bei ca. 14-tägigem Aufbewahren mit wasserfreier Ameisensäure bei 60° 2.4-Bis-trichlormethyl-benzoesäure. Beim Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser entsteht Trimellitsäure.

2.4-Bis-trichlormethyl-benzamid $C_9H_5ONCl_6 = (CCl_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.4-Bis-trichlormethyl-benzoylchlorid und Ammoniak in Benzol (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2296). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 175—176° unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.

5-Brom-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_9O_2Br$, Formel V (H 533). Das von SÜSSENGUTH (*A.* 215, 244; H 533) durch Oxydation von 5-Brom-pseudocumol erhaltene Präparat war nach FISHER, WALLING (*Am. Soc.* 57 [1935], 1700) ein Gemisch aus 5-Brom-2.4-dimethyl-benzoesäure und 4-Brom-2.5-dimethyl-benzoesäure. — *B.* 5-Brom-2.4-dimethyl-benzoesäure entsteht bei

der Einw. von überschüssiger oder Natriumbromat enthaltender Natriumhypobromit-Lösung auf 2.4-Dimethyl-acetophenon bei 0°, neben überwiegenden Mengen 2.4-Dimethyl-benzoesäure (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2275, 2283; vgl. F., GRANT, *Am. Soc.* 57 [1935], 719). Bei der Einw. von überschüssiger Natriumhypobromit-Lösung auf ω-Chlor-2.4-dimethyl-acetophenon (F., GR.). Aus 2.4-Dimethyl-benzoesäure bei längerem Aufbewahren mit Brom in Eisessig bei Gegenwart von Eisenpulver und etwas Jod und nachfolgendem 24-stdg. Erhitzen auf 100° (F., GR.; vgl. GUNTER, *B.* 17 [1884], 1608) oder beim Behandeln mit überschüssiger Natriumhypobromit-Lösung (F., GR.). Neben dem Amid bei kurzem Kochen des Nitrils mit ca. 70%iger Schwefelsäure (F., GR.). — F: 180° (P., ST.), 180—181° (F., GR.).

5-Brom-2.4-dimethyl-benzamid $C_9H_{10}ONBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus wäßr. Methanol). F: 197,5—198,5° (FISHER, GRANT, *Am. Soc.* 57 [1935], 719).

5-Brom-2.4-dimethyl-benzonitril $C_9H_8NBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 6-Brom-4-amino-m-xylol (5-Brom-2.4-dimethyl-anilin) nach SANDMEYER (FISHER, GRANT, *Am. Soc.* 57 [1935], 718). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 88—89°.

VI. Benzolring mit CO_2H (oben), $\cdot CH_3$, $Br\cdot$, CH_3 (unten)
VII. Benzolring mit CO_2H (oben), $\cdot CH_2Br$, CH_3 (unten)
VIII. Benzolring mit $CO_2\cdot CH_3$ (oben), $\cdot CH_3$, CH_2Br (unten)
IX. Benzolring mit COCl (oben), $\cdot CH_3$, $\cdot NO_2$, CH_3 (unten)
X. Benzolring mit CO_2H (oben), $\cdot CH_3$, $O_2N\cdot$, CH_3 (unten)

6-Brom-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_9O_2Br$, Formel VI (H 533). Die von PERKIN, STONE (*Soc.* 127, 2283) bei der Einw. von überschüssiger Natriumhypobromit-Lösung auf 2.4-Dimethyl-acetophenon erhaltene und als 6-Brom-2.4-dimethyl-benzoesäure aufgefaßte Verbindung war 5-Brom-2.4-dimethyl-benzoesäure (s. o.) (FISHER, GRANT, *Am. Soc.* 57 [1935], 718). — *B.* Durch Verseifen des Nitrils mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. čsl. Lékárn.* 7 [1927], 266; *C.* 1928 I, 1171). — Tafeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 186° (B., M.-B.). — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (B., M.-B.). — Quecksilbersalz. Amorphes Pulver (B., M.-B.).

Methylester $C_{10}H_{11}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 6-Brom-2.4-dimethyl-benzoesäure mit Methanol und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. čsl. Lékárn.* 7, 266; *C.* 1928 I, 1171). — Nadeln (aus Chloroform). F: 174°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. čsl. Lékárn.* 7, 267; *C.* 1928 I, 1171). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 176°.

Propylester $C_{12}H_{15}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. čsl. Lékárn.* 7, 267; *C.* 1928 I, 1171). — Gelbliche Blättchen (aus Chloroform). F: 178°.

Isobutylester $C_{13}H_{17}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylester (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. čsl. Lékárn.* 7, 267; *C.* 1928 I, 1171). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Isoamylester $C_{14}H_{19}O_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Methylester (BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ, *Č. čsl. Lékárn.* 7, 268; *C.* 1928 I, 1171). — Blättchen (aus Chloroform). F: 181°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

6-Brom-2.4-dimethyl-benzonitril $C_9H_8NBr = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 5-Brom-4-amino-m-xylol (6-Brom-2.4-dimethyl-anilin) mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (WHEELER, THOMAS, *Am. Soc.* 50, 2287; FABER, NAUTA, *R.* 62 [1943], 478, 479). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86—87° (WH., TH.; F., N.)[1].

4-Methyl-2-brommethyl-benzoesäure $C_9H_9O_2Br$, Formel VII. *B.* Durch Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf das Bromid unterhalb 15° (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2284). — Nadeln (aus Ligroin). F: 143—145°.

Methylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_3(CH_2Br)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bromid und kaltem Methanol (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2285). — Prismen (aus Ligroin). F: 62—63°. — Geht beim Kochen unter gewöhnlichem Druck in 5-Methyl-phthalid über. — Die Dämpfe reizen zum Niesen.

Bromid $C_9H_8OBr_2 = CH_3\cdot C_6H_3(CH_2Br)\cdot COBr$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von Brom auf 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid im Sonnenlicht bei 160—180° oder schneller

[1]) BUREŠ, MANDEL-BORGMANNOVÁ (*Č. čsl. Lékárn.* 7, 265; *C.* 1928 I, 1171) geben für ein ebenso dargestelltes Präparat den Schmelzpunkt 218° an.

im ultravioletten Licht bei 160° (PERKIN, STONE, *Soc.* **127**, 2284). — Nicht ganz rein erhalten. Grünliches Öl. Kp_{15}: 169—171°. — Wird von feuchter Luft rasch zersetzt. Liefert bei der Einw. von wasserfreier Ameisensäure unterhalb 15° 4-Methyl-2-brommethyl-benzoesäure.

2-Methyl-4-brommethyl-benzoesäuremethylester $C_{10}H_{11}O_2Br$, Formel VIII. *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Methyl-2-brommethyl-benzoesäure-methylester durch Einw. von 1 Mol Brom auf 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid bei 160—180° im Sonnenlicht oder ultravioletten Licht und Behandeln der bei 160—180° (15 mm) übergehenden Anteile des Reaktionsprodukts mit kaltem Methanol; man führt den entstandenen 4-Methyl-2-brommethyl-benzoesäure-methylester durch Kochen unter gewöhnlichem Druck in 5-Methyl-phthalid über und isoliert 2-Methyl-4-brommethyl-benzoesäure-methylester durch Lösen in Petroläther (PERKIN, STONE, *Soc.* **127**, 2285). — Nadeln (aus Methanol). F: 55—56°. Löslich in Petroläther. — Gibt beim Kochen unter gewöhnlichem Druck kein Methylbromid ab. Liefert beim Kochen mit Kalilauge 2-Methyl-4-oxymethyl-benzoesäure und sehr wenig 3.3'-Dimethyl-dibenzyläther-dicarbonsäure-(4.4').

2.4-Bis-brommethyl-benzoesäure $C_9H_8O_2Br_2 = (CH_2Br)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf 2.4-Bis-brommethyl-benzoylbromid in der Kälte (PERKIN, STONE, *Soc.* **127**, 2286). — Prismen (aus Benzol). F: 158°. — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad, 5-Cyanmethyl-phthalid.

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = (CH_2Br)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Bis-brommethyl-benzoylbromid und Methanol in der Kälte (PERKIN, STONE, *Soc.* **127**, 2287). — Nadeln (aus Methanol). F: 83—84°. — Beim Erhitzen zum Sieden entsteht 5-Brommethyl-phthalid. — Die Dämpfe riechen stechend und reizen zum Niesen, die Lösungen wirken ätzend auf die Haut.

Bromid $C_9H_7OBr_3 = (CH_2Br)_2C_6H_3\cdot COBr$. *B.* Bei allmählichem Zusatz von Brom zu 2.4-Dimethyl-benzoylchlorid bei 150—190° im ultravioletten Licht (PERKIN, STONE, *Soc.* **127**, 2286). — Grüner, an feuchter Luft rauchender Sirup. Kp_{15}: 223—228°. — Beim Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser entsteht 5-Oxymethyl-phthalid. Liefert bei der Einw. von wasserfreier Ameisensäure in der Kälte 2.4-Bis-brommethyl-benzoesäure.

3-Nitro-2.4-dimethyl-benzoylchlorid $C_9H_8O_3NCl$, Formel IX. *B.* Aus 3-Nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure (E I 209) und PCl_5 in Benzol auf dem Wasserbad (CHARDONNENS, *Helv.* **12**, 659).

5-Nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_9O_4N$, Formel X (H 534). *B.* Durch Oxydation von 5-Nitro-2.4-dimethyl-butyrophenon mit verd. Chromschwefelsäure (MORGAN, HICKINBOTTOM, *Soc.* **119**, 1890). Durch Verseifen des Nitrils (E I 209) mit 70%iger Schwefelsäure (CHARDONNENS, *Helv.* **12**, 658).

5-Nitro-2.4-dimethyl-benzoylchlorid $C_9H_8O_3NCl = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf 5-Nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (BAUER, BECKER, ***Arb. Staatsinst. exp. Therap.*** Nr. 21 [1928], S. 17; *C.* **1929** I, 2970) oder in siedendem Benzol (CHARDONNENS, *Helv.* **12**, 658). — F: ca. 58° (B., B.).

10. ***1.4-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(2), 2.5-Dimethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2$, Formel XI (R = H).

XI. $CO_2\cdot R$; $\cdot CH_3$; $CH_3\cdot$ XII. CO_2H; $\cdot CH_3$; CH_3

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2$, Formel XI (R = C_2H_5). $D_4^{19,8}$: 1,0174; $n_\alpha^{19,8}$: 1,5041; $n_{587,56}^{19,8}$: 1,5087; $n_\beta^{19,8}$: 1,5202; $n_\gamma^{19,8}$: 1,5303 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **148**, 18).

3.4.6-Trichlor-2.5-dimethyl-benzonitril $C_9H_6NCl_3 = (CH_3)_2C_6Cl_3\cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von diazotiertem 3.4.6-Trichlor-2.5-dimethyl-anilin mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (BUREŠ, RUBEŠ, *C.* **1929** I, 507). — Grüne Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 213°. Leicht löslich in Äther und Petroläther, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

11. ***1.2-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(4), 3.4-Dimethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2$, Formel XII (H 535; E I 210). *B.* Durch Kochen von ω.ω.ω-Trichlor-3.4-dimethyl-acetophenon mit verd. Natronlauge (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] **123**, 320). — Darstellung durch Umsetzung von o-Xylol mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (E I 210) und Hydrolyse des entstandenen Chlorids mit siedender verdünnter Salzsäure: COFFEY, *R.* **42**, 426. — F: 166,5° (korr.) (C.). — Gibt bei der Sulfurierung mit 3 Tln. gekühltem 33%igem Oleum 3.4-Dimethyl-benzoesäure-sulfonsäure-(5) (C., *R.* **42**, 1027). Beim Erhitzen mit Quecksilber(II)-acetat auf 130—170° und Behandeln des erhaltenen Gemisches von Anhydro-2- und 6-hydroxymercuri-3.4-dimethyl-benzoesäure mit 33%igem Oleum unter Eiskühlung erhält man 3.4-Dimethyl-benzoesäure-sulfonsäure-(2) und 3.4-Dimethyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6) (C., *R.* **42**, 429—431).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. $D_4^{15,8}$: 1,0286; $n_\alpha^{15,8}$: 1,5120; $n_{587,56}^{15,8}$: 1,5168; $n_\beta^{15,8}$: 1,5288; $n_\gamma^{15,8}$: 1,5396 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **148**, 18).

12. ***3.5-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 3.5-Dimethyl-benzoesäure, Mesitylensäure*** $C_9H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel (H 536; E I 210). *B.* In geringer Menge beim Einleiten von Sauerstoff in Mesitylen bei 100° in diffusem Licht (STEPHENS, *Am. Soc.* **48**, 1826).

CO_2H
$CH_3 \cdot \bigcirc \cdot CH_3$

Amid $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 536). Liefert beim Behandeln mit alkal. Hypobromit-Lösung 5-Amino-m-xylol (HALLER, ADAMS, WHERRY, *Am. Soc.* **42**, 1841). [KOBEL]

4. Carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_2$.

1. ***3-Phenyl-propan-carbonsäure-(1), γ-Phenyl-buttersäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ (H 539; E I 211). *B.* und *Darst.* Aus β-Benzoyl-propionsäure durch Hydrierung in Gegenwart von Palladium in 25%igem alkoholischem Ammoniak bei 10—15° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **148**, 314), durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* **56**, 624; OVERBAUGH, Mitarb., *Org. Synth.* **15** [1935], 64), zweckmäßig unter Zusatz von Toluol (Ausbeute 90%) (MARTIN, *Am. Soc.* **58** [1936], 1438; *Org. Synth.* **17** [1937], 97; Coll. Vol. II [1943], 499), oder durch 5-stdg. Erhitzen mit Hydrazinhydrat und Natriumäthylat auf 180° (Ausbeute 94%) (STAUDINGER, MÜLLER, *B.* **56**, 713). Beim Erhitzen von β-Phenäthyl-brommalonsäure mit 2 Mol Pyridin auf 160—180° (LINSTEAD, WILLIAMS, *Soc.* **1926**, 2745). Durch Erwärmen von Propiolsäureäthylester und Benzoesäureäthylester mit Natrium in Äther auf dem Wasserbad, Hydrolyse der neutralen Anteile des Reaktionsprodukts mit kalter methylalkoholischer Kalilauge und nachfolgende Reduktion mit amalgamiertem Zink in saurer Lösung (INGOLD, *Soc.* **127**, 1205). In mäßiger Ausbeute bei 12-stdg. Erhitzen von 6-Oxo-3-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 160—170° (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* **462**, 147). — Röntgenographische Untersuchung: PATTERSON, *Phil. Mag.* [7] **3**, 1257; *C.* **1927** II, 668. F: 50°; Kp_{13}: 170° (SK., SCH.). — Bei der Oxydation mit Permanganat (vgl. E I 211) in Kaliumcarbonat-Lösung wurde Benzoylameisensäure nur bei einem Teil der Versuche erhalten (SK., SCH.). γ-Phenyl-buttersäure wird durch konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nicht verändert (ATTWOOD, STEVENSEN, THORPE, *Soc.* **123**, 1756, 1761); beim Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht α-Tetralon (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* **56**, 624). Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei —10° 7-Nitro-tetralon-(1) (v. BRAUN, *A.* **451**, 40). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] **8**, 96; *C.* **1926** I, 80. — Zur Umwandlung in Phenacetursäure im Organismus des Hundes (H 539) vgl. noch RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* **22**, 190, 192, 195; SWEET, QUICK, *J. biol. Chem.* **80**, 531.

γ-Phenyl-buttersäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 211). *B.* Durch Reduktion von β-Benzoyl-propionsäure-äthylester mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (MAYER, STAMM, *B.* **56**, 1427). — Kp_{19}: 144—147° (HERSHBERG, FIESER, *Org. Synth.* 18 [1938], 26; Coll. Vol. II [1943], 196); Kp_{14}: 137—138° (KINDLER, *A.* **452**, 112); Kp_{12}: 135—136° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 138). $D_4^{19,5}$: 1,0015; $n_\alpha^{19,5}$: 1,4903; $n_{587,56}^{19,5}$: 1,4940; $n_\beta^{19,5}$: 1,5032; $n_\gamma^{19,5}$: 1,5111 (v. AU., M.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,024 n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* **452**, 112; *Ar.* **1929**, 544. Gibt mit Isoamylformiat in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat in Äther γ-Phenyl-α-oxymethylen-buttersäure-äthylester (Syst. Nr. 1292); in Gegenwart von Kaliumäthylat-Lösung in Äther erfolgt keine Reaktion (v. AU., M., *J. pr.* [2] **109**, 127, 145). Liefert mit Oxalsäurediäthylester und Kaliumäthylat-Lösung in Äther γ-Phenyl-α-äthoxalyl-buttersäure-äthylester (v. AU., M., *J. pr.* [2] **109**, 138).

γ-Phenyl-butyrylchlorid $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot COCl$ (H 539; E I 211). *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid auf dem Wasserbad (AMAGAT, *Bl.* [4] **41**, 943). — Kp_{12}: 140—142°.

γ-Phenyl-buttersäure-äthylamid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. F: 36° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 139). Kp_{13}: 190—192°.

γ-Phenyl-butyronitril $C_{10}H_{11}N = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CN$ (E I 211). Geschwindigkeit der Addition von Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° und 1,75 Atm.: KINDLER, *A.* **450**, 8; **452**, 118; *Ar.* **1929**, 547.

γ-[4-Chlor-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxo-3-[4-chlor-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 160—170° (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* **462**, 149). — Krystalle (aus Ligroin). F: 62°. Kp_{12}: 185°.

α.α-Dichlor-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen des Äthylamids mit konz. Salzsäure auf 150° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 139). — Krystalle (aus Petroläther). F: 90°.

Äthylamid $C_{12}H_{15}ONCl_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von α.α-Dichlor-γ-phenyl-buttersäure-äthylimidchlorid mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 139). — Öl. Kp_{12}: 187—188°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° α.α-Dichlor-γ-phenyl-buttersäure und chlorärmere, ölige Produkte.

α.α-Dichlor-γ-phenyl-buttersäure-äthylimidchlorid $C_{12}H_{14}NCl_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl{:}N \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von γ-Phenyl-buttersäure-äthylamid mit mehr als 3 Mol Phosphorpentachlorid in wenig Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **458**, 139). — Gelbes Öl. Kp_{16}: 170—172°. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser α.α-Dichlor-γ-phenyl-buttersäure-äthylamid.

α-Brom-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ (H 539). Erstarrt nicht in Kältemischung; Kp_9: 183° (LINSTEAD, WILLIAMS, *Soc.* **1926**, 2745).

Äthylester $C_{12}H_{15}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von α-Brom-γ-phenyl-buttersäure mit alkoh. Schwefelsäure (v. BRAUN, *B.* **56**, 2181). — Schwach gelbe, fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 157°.

γ-Phenyl-thiobutyramid $C_{10}H_{13}NS = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Aus γ-Phenyl-butyronitril und Schwefelwasserstoff in Natriumäthylat-Lösung bei 60,6° und 1,75 Atm. (KINDLER, *A.* **452**, 118). — Gelbliche Krystalle. F: 62° (korr.). Leicht löslich in Alkohol.

2. ***2-Phenyl-propan-carbonsäure-(1), β-Phenyl-buttersäure, β-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Inaktive Form (H 540). *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von β-Phenyl-buttersäure-diphenylamid (Syst. Nr. 1611) mit 10%iger alkoholischer Kalilauge auf 90° (MAXIM, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 97; *C.* **1929** I, 2162). — F: 40°; Kp: 270° (M.). — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur sowie bei 100° 3-Methyl-hydrindon-(1) (E II 7, 295) (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **125**, 2191).

Diäthylamid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Crotonsäure-diäthylamid und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (MAXIM, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 97; *C.* **1929** I, 2161). Durch Einw. von Diäthylamin auf β-Phenyl-butyrylchlorid (E I 211) in Benzol (M.). — Kp_{23}: 184°.

β-[2-Chlor-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter β-[2-Amino-phenyl]-buttersäure und Kupfer(I)-chlorid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1970). — F: 60°. Kp_{13}: 150°.

Chlorid $C_{10}H_{10}OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{20}: 140° (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1970). — Liefert mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad 4-Chlor-3-methyl-hydrindon-(1).

I. $CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ am Benzolring mit ·Cl, ·Cl

II. $CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ am Benzolring mit ·Cl, Cl·

III. $CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ am Benzolring mit ·Cl, Cl·, ·Cl

IV. $CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ am Benzolring mit ·Br, Cl·

β-[2.3-Dichlor-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$, Formel I. *B.* Aus diazotierter β-[3-Chlor-2-amino-phenyl]-buttersäure und Kupfer(I)-chlorid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B* **61**, 1970, 1972). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 115°.

Chlorid $C_{10}H_9OCl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{15}: 180° (MAYER, Mitarb., *B.*. **61**, 1970).

β-[2.5-Dichlor-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$, Formel II. *B.* Aus diazotierter β-[5-Chlor-2-amino-phenyl]-buttersäure und Kupfer(I)-chlorid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1970). — F: 71°. Kp_{15}: 180°.

Chlorid $C_{10}H_9OCl_3 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{15}: 160° (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1970).

β-[2.3.5-Trichlor-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_9O_2Cl_3$, Formel III. *B.* Aus diazotierter β-[3.5-Dichlor-2-amino-phenyl]-buttersäure und Kupfer(I)-chlorid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1970). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 115—116°. Kp_{15}: 190°.

Chlorid $C_{10}H_8OCl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{15}: 160° (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1970).

β-[5-Chlor-2-brom-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{10}O_2ClBr$, Formel IV. *B.* Aus diazotierter β-[5-Chlor-2-amino-phenyl]-buttersäure und Kupfer(I)-bromid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1970). — Krystalle (aus Petroläther). F: 87°. Kp_{15}: 200°.

3. ***1-Phenyl-propan-carbonsäure-(1), α-Phenyl-buttersäure, Äthylphenyl-essigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5·CH(C_2H_5)·CO_2H$ (H 541; E I 212). *B.* Durch Kochen des Nitrils mit ca. 20%iger alkoholischer Kalilauge (RISING, *Am. Soc.* **42**, 135). Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von Äthylphenylmalonsäure-diäthylester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (TASSILY, BELOT, DESCOMBES, *C. r.* **186**, 150). Beim Kochen von α-Phenyl-α-formyl-buttersäure-äthylester mit alkoh. Natronlauge (WISLICENUS, v. SCHRÖTTER, *A.* **424**, 230). — F: 43° (RI., ZEE, *Am. Soc.* **50**, 1211), 47,5° (SCHEIBLER, MARHENKEL, BASSANOFF, *B.* **58**, 1201). Kp_{13}: 155—160° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] **8**, 268). Löslich in kaltem Benzol (T., B., D.).

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5·CH(C_2H_5)·CO_2·CH_3$ (H 541). *B.* Beim Erwärmen von α-Phenyl-buttersäure-iminomethyläther-hydrochlorid mit Wasser auf 40° (RISING, ZEE, *Am. Soc.* **50**, 1211). — Nadeln. F: 77—78°. Kp: 225—226° (unkorr.). — Gibt mit Natrium in Äther eine amorphe Natriumverbindung $NaC_{11}H_{13}O_2$, die sich mit Chlorameisensäure-methylester in Äther zu Äthylphenylmalonsäure-dimethylester umsetzt.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5·CH(C_2H_5)·CO_2·C_2H_5$. *B.* Aus „Kalium-phenylessigester" (S. 297) und Äthylbromid in Äther (SCHEIBLER, MARHENKEL, BASSANOFF, *B.* **58**, 1201). — Kp_{15}: ca. 135°.

α-Phenyl-butyramid, Äthyl-phenyl-acetamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5·CH(C_2H_5)·CO·NH_2$ (E I 212). *B.* Beim Kochen von α-Phenyl-butyronitril mit 85%iger Schwefelsäure oder ca. 55%iger alkoholischer Kalilauge (RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* **184**, 32; *A. ch.* [10] **8**, 269). — F: 84° bis 85°; Kp_{16}: 185° (R.-L., A.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in Toluol β-Phenyl-butylalkohol und wenig β-Phenyl-butylamin (R.-L., A., *C. r.* **184**, 32; *A. ch.* [10] **8**, 281, 284). Bei der Umsetzung mit 4 Mol Butylmagnesiumbromid in Äther entsteht 3-Phenyl-octanon-(4) (LÉVY, JULLIEN, *Bl.* [4] **45**, 942, 947).

α-Phenyl-buttersäure-iminomethyläther $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5·CH(C_2H_5)·C(:NH)·O·CH_3$. — Hydrochlorid $C_{11}H_{15}ON + HCl$. *B.* Aus α-Phenyl-butyronitril, Methanol und Chlorwasserstoff in Äther bei —5° bis —10° (RISING, ZEE, *Am. Soc.* **50**, 1210). Krystalle. F: 92°. Zersetzt sich etwas beim Aufbewahren. Liefert beim Erwärmen mit Wasser auf 40° α-Phenyl-buttersäure-methylester.

α-Phenyl-butyronitril, Äthyl-phenyl-acetonitril, α-Äthyl-benzylcyanid $C_{10}H_{11}N = C_6H_5·CH(C_2H_5)·CN$ (H 541; E I 212). Zur Bildung aus Benzylcyanid, Natriumamid und Äthyljodid in Äther (E I 212) vgl. RISING, *Am. Soc.* **42**, 134; R., ZEE, *Am. Soc.* **49**, 542; **50**, 1210. — Kp_8: 141—143° (GRIGNARD, ONO, *Bl.* [4] **39**, 1593). — Gibt mit Salpeterschwefelsäure bei 0—5° α-[4-Nitro-phenyl]-butyronitril (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] **41**, 451). Die Natriumverbindung (s. u.) gibt beim Behandeln mit kalter 50%iger Schwefelsäure Blausäure und α.α'-Diäthyl-stilben (F: 89—90°) (RISING, ZEE, *Am. Soc.* **50**, 1706). α-Phenyl-butyronitril gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Methyljodid in Äther α-Methyl-α-äthyl-benzylcyanid; reagiert analog mit Benzylchlorid (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1424; *A. ch.* [10] **2**, 8, 10). Die Natriumverbindung liefert mit Chlorameisensäure-methylester α-Phenyl-α-cyan-buttersäure-methylester (R., Z., *Am. Soc.* **49**, 544; **50**, 1706). — Natriumverbindung $NaC_{10}H_{10}N$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf α-Phenyl-butyronitril in trockenem Äther (RISING, ZEE, *Am. Soc.* **49**, 543; **50**, 1706). Sehr empfindlich gegen Wasser und Kohlendioxyd.

α-[4-Nitro-phenyl]-buttersäure, Äthyl-[4-nitro-phenyl]-essigsäure $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N·C_6H_4·CH(C_2H_5)·CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Morphin in wäßr. Lösung; das Morphinsalz der rechtsdrehenden Säure scheidet sich zuerst aus, das der linksdrehenden Form bleibt in Lösung (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] **41**, 453). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 108—109°. $[\alpha]_D$: +53,3° (Alkohol; c = 1,5). — Morphinsalz. Sehr schwer löslich in Wasser.

b) Linksdrehende Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Optisch nicht einheitlich. Höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_D$: —38,7° (Alkohol; c = 1,5) (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] **41**, 454).

c) Inaktive Form. *B.* Aus dem Nitril durch Kochen mit ca. 60%iger Schwefelsäure (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] **41**, 451). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 122—123°. Leicht löslich in Chloroform und Essigester, schwer in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — Läßt sich mit Hilfe von Morphin in wäßr. Lösung in die optisch-aktiven Komponenten spalten. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 4-Nitro-benzoesäure.

Inakt. α-[4-Nitro-phenyl]-butyramid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N·C_6H_4·CH(C_2H_5)·CO·NH_2$. *B.* Durch Behandlung der Säure mit Thionylchlorid und Eintragen der äther. Lösung des Chlorids in konz. Ammoniak (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] **41**, 453). — Hellgelbe Nadeln (aus sehr verd. Ammoniak). F: 139—140°.

Inakt. α-[4-Nitro-phenyl]-butyronitril $C_{10}H_{10}O_2N_2 = O_2N·C_6H_4·CH(C_2H_5)·CN$. *B.* Durch Nitrieren von α-Phenyl-butyronitril mit Salpeterschwefelsäure bei 0—5° (FOURNEAU, SANDULESCO, *Bl.* [4] **41**, 451). — Ölig.

4. ***1-Phenyl-propan-carbonsäure-(2), β-Phenyl-isobuttersäure, Methyl-benzyl-essigsäure, α-Benzyl-propionsäure, α-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Methyl-benzyl-essigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 542). Zur Drehung der unverdünnten Substanz vgl. JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 175; W., DRIPPS, *Am. Soc.* 55 [1933], 1704).

Rechtsdrehender Methyl-benzyl-essigsäure-methylester $C_{11}H_{14}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von rechtsdrehender Methyl-benzyl-essigsäure in absol. Methanol bei 0—30° (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 175). — Angenehm riechende Flüssigkeit. α_D^{20}: +26,75° (unverdünnt; l = 10 cm).

Rechtsdrehendes Methyl-benzyl-acetylchlorid $C_{10}H_{11}OCl$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$ (H 542). Kp_9: 105° (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 178). α_D^{20}: +12,70° (unverdünnt; l = 5 cm).

Rechtsdrehende Methyl-benzyl-acethydroxamsäure $C_{10}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Umsetzung von rechtsdrehendem Methyl-benzyl-essigsäure-methylester mit Hydroxylamin und Natriumäthylat-Lösung (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 175). — Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 121,5°. $[\alpha]_D^{20}$: +63,2° (Alkohol; c = 2,6). Löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Essigester und heißem Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin und Benzol. — Natriumsalz. Krystalle. — Kupfersalz. Schwer löslich in Wasser.

Rechtsdrehendes Methyl-benzyl-acethydroxamsäurebenzoat $C_{17}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus rechtsdrehender Methyl-benzyl-acethydroxamsäure und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig unter Kühlung mit Wasser (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 177). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 115,5—116,5° (J., W.; W., DRIPPS, *Am. Soc.* 55 [1933], 1704). $[\alpha]_{656,3}^{20}$: +59,5°; $[\alpha]_D^{20}$: +76,7°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +92,1°; $[\alpha]_{486,1}^{20}$: +120,2° (Alkohol; c = 4) (W., D.). Löslich in Aceton, Essigester, Chloroform und Äther und in heißem Benzol und Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser (J., W.). Löst sich sehr schwer in kalter Natronlauge; beim Erwärmen tritt Umlagerung ein (J., W.). — Kaliumsalz. *B.* Aus rechtsdrehendem Methyl-benzyl-acethydroxamsäurebenzoat und Kaliumäthylat in Alkohol + Äther bei —12° (W., D.). Krystallin. Liefert beim Kochen mit Benzol rechtsdrehendes [β-Phenyl-isopropyl]-isocyanat (W., D.).

Rechtsdrehendes Methyl-benzyl-essigsäure-azid $C_{10}H_{11}ON_3$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus rechtsdrehendem Methyl-benzyl-acetylchlorid und Natriumazid in Äther bei 0—5° (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 178). — Flüssigkeit. Zersetzt sich bei ca. 10°. α_D^5: +30,77° (unverdünnt; l = 5 cm). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit Benzol auf 35° rechtsdrehendes [β-Phenyl-isopropyl]-isocyanat.

b) ***Linksdrehende Methyl-benzyl-essigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 542). Höchste beobachtete Drehung α_D^{20}: —9,56° (unverdünnt; l = 10 cm) (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 175).

Linksdrehender Methyl-benzyl-essigsäure-methylester $C_{11}H_{14}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Höchste beobachtete Drehung α_D^{20}: —12,66° (unverdünnt; l = 10 cm) (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 175).

Linksdrehende Methyl-benzyl-acethydroxamsäure $C_{10}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog der rechtsdrehenden Form (s. o.) (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 176). — Nicht rein erhalten. F: 118,5—120°. Höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_D^{20}$: —31,1° (Alkohol; c = 2,2).

Linksdrehendes Methyl-benzyl-acethydroxamsäurebenzoat $C_{17}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der rechtsdrehenden Form (s. o.) (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 177). — Nicht rein erhalten. F: 114—116°.

c) ***Inakt. Methyl-benzyl-essigsäure, inakt. β-Phenyl-isobuttersäure, inakt. α-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 542). Darstellung durch Erhitzen von α-Methyl-α-benzyl-acetessigester mit Kalilauge (H 542): JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 174. — Kp_{11}: 155—156° (KAY, RAPER, *Biochem. J.* 18, 157); Kp_8: 150—152° (korr.) (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 104; *C.* **1926** I, 80). — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder bei 100° 2-Methyl-hydrindon-(1) (E II 7, 296) (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 125, 2191). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BH., S., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 114. — Wird im Organismus des Hundes und der Katze nach subcutaner Injektion des Natriumsalzes unter intermediärer Bildung von α-Methyl-zimtsäure (F: 74°) zu Benzoesäure oxydiert, die größtenteils in Form von Hippursäure ausgeschieden wird (KAY, RAPER, *Biochem. J.* 18, 157).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 542; E I 212). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase in Gegenwart von Phosphatpuffer (p_H 7,0) bei 37°: DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* **20**, 534.

Inakt. Methyl-benzyl-acethydroxamsäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog der rechtsdrehenden Form (S. 357) (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 176). — Krystalle. F: 124,4°. Zeigt dieselbe Löslichkeit wie die rechtsdrehende Form.

Inakt. Methyl-benzyl-acethydroxamsäurebenzoat $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus inakt. Methyl-benzyl-acethydroxamsäure und Benzoylchlorid in Kalilauge oder besser bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig unter Kühlung mit Wasser (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 176). — Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 119—119,5°. — Kaliumsalz. Krystalle. Zersetzt sich an der Luft spontan unter Bildung von [β-Phenyl-isopropyl]-isocyanat (?), das bei Einw. von Wasser in N.N'-Bis-[β-phenyl-isopropyl]-harnstoff übergeht. Wird durch viel Alkohol oder überschüssige Kaliumäthylat-Lösung gespalten.

Inakt. Methyl-benzyl-essigsäure-azid $C_{10}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Analog der rechtsdrehenden Form (S. 357) (JONES, WALLIS, *Am. Soc.* 48, 179). — Geschwindigkeit der Zersetzung in Benzol bei 35°: J., W., *Am. Soc.* 48, 180.

β-Brom-β-phenyl-isobuttersäure, β-Brom-α-methyl-hydrozimtsäure $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (vgl. E I 212). *B.* Durch Einw. von bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig auf α-Methyl-zimtsäure im Rohr bei 100° (SIMONSEN, *Soc.* 117, 569). — Prismen (aus Ameisensäure). F: 168—170°. — Gibt beim Behandeln mit kalter verdünnter Natriumdicarbonat-Lösung Propenylbenzol.

β'-Brom-β-phenyl-isobuttersäure, α-Brommethyl-hydrozimtsäure $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_2Br)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Benzyl-acrylsäure mit Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° (SIMONSEN, *Soc.* 117, 568). — Nicht ganz rein erhalten. Viscoses Öl. Löst sich in Kalilauge oder Ammoniak leicht auf; die Lösungen trüben sich beim Erwärmen. — Liefert bei längerer Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak in der Kälte quantitativ β'-Amino-β-phenyl-isobuttersäure.

α.β-Dibrom-β-phenyl-isobuttersäure, α-Methyl-zimtsäure-dibromid $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 543). Ein linksdrehendes Präparat, das E. ERLENMEYER, H. ERLENMEYER (*Bio. Z.* 133, 62) aus α-Methyl-zimtsäure durch Kochen mit d-Fructose und Zinkoxyd in Wasser und Behandeln des Rückstandes mit Brom in Chloroform erhielten, ist wahrscheinlich mit optisch aktivem Material verunreinigt gewesen (vgl. EBERT, KORTÜM, *B.* 64 [1931], 350—357). — α.β-Dibrom-β-phenyl-isobuttersäure gibt bei der Behandlung mit kalter Sodalösung 1-Brom-1-phenyl-propen-(1) (WOHL, JASCHINOWSKI, *B.* 54, 481).

α.β'-Dibrom-β-phenyl-isobuttersäure, α-Benzyl-acrylsäure-dibromid $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CBr(CH_2Br)\cdot CO_2H$. *B.* Durch längere Einw. von Brom auf α-Benzyl-acrylsäure in Chloroform (SIMONSEN, *Soc.* 117, 568; MANNICH, GANZ, *B.* 55, 3495). — Nadeln (aus Chloroform oder verd. Essigsäure). F: 145—146° (S.), 145° (M., G.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam inakt. β-Phenyl-isobuttersäure (S.).

β-Chlor-α-jod-β-phenyl-isobuttersäure, α-Methyl-zimtsäure-chlorojodid $C_{10}H_{10}O_2ClI = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CI(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei ca. 15-stdg. Einw. von 1,25 Mol Chlorjod auf α-Methyl-zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* 50, 2255). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 104—105° (Zers.). — Liefert bei längerer Einw. von Methanol in Gegenwart von Calciumcarbonat α-Jod-β-methoxy-β-phenyl-isobuttersäure.

5. ***2-Phenyl-propan-carbonsäure-(2), α-Phenyl-isobuttersäure, Dimethyl-phenyl-essigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (H 543; E I 213). *B.* Beim Behandeln von [α-Phenyl-isopropyl]-kalium mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, SCHNELL, *A.* 437, 255). — Krystalle (aus Petroläther). — $AgC_{10}H_{11}O_2$.

Isoamylester $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Erhitzen von α-Phenyl-isobutyramid (E I 213) mit Isoamylalkohol und konz. Schwefelsäure auf 150° (DARZENS, LÉVY, *C. r.* 189, 1288). — Kp_{10}: 155°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol 2-Methyl-2-phenyl-propanol-(1).

α-Phenyl-isobutyronitril $C_{10}H_{11}N = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$ (H 544; E I 213). *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von Natriumamid und Dimethylsulfat auf Benzylcyanid in siedendem Benzol (DARZENS, LÉVY, *C. r.* 189, 1288). — Kp_{14}: 115—116°.

6. ***β-m-Tolyl-propionsäure, 3-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 544). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 145° entsteht nicht ein Gemisch von 5- und 7-Methyl-hydrindon-(1) (v. MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1899; YOUNG, *B.* 25, 2108), sondern einheitliches 5-Methyl-hydrindon-(1) (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 288). 5-Methyl-hydrindon bildet sich auch beim Behandeln des nicht näher beschriebenen Chlorids mit Aluminiumchlorid (v. B., M., R.).

β-[2-Chlor-3-methyl-phenyl]-propionsäure, 2-Chlor-3-methyl-hydrozimtsäure $C_{10}H_{11}O_2Cl$, Formel I. *B.* Beim Behandeln von diazotierter β-[2-Amino-3-methyl-phenyl]-propionsäure mit Kupfer(I)-chlorid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1972). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°.

I. CH_3, Cl, $CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ II. CH_3, $CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Cl

Chlorid $C_{10}H_{10}OCl_2 = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. Kp_{18}: 140—146° (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1972). — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 4-Chlor-5-methyl-hydrindon-(1).

β-[6-Chlor-3-methyl-phenyl]-propionsäure, 6-Chlor-3-methyl-hydrozimtsäure $C_{10}H_{11}O_2Cl$, Formel II. *B.* Analog 2-Chlor-3-methyl-hydrozimtsäure (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1972). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 93°.

Chlorid $C_{10}H_{10}OCl_2 = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. Siedet unter 18 mm Druck bei 160° bis 168° (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1972). — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 4-Chlor-7-methyl-hydrindon-(1).

7. ***4-Propyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Propyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

4-[β.γ-Dibrom-propyl]-benzoesäure, Dibromid der 4-Allyl-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Allyl-benzoesäure und Brom in Chloroform (QUELET, *Bl.* [4] **45**, 266). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Sehr schwer löslich in Chloroform.

8. ***β-p-Tolyl-propionsäure, 4-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 545; E I 213). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung 4-Carboxy-hydrozimtsäure (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* **462**, 150).

Nitril, β-p-Tolyl-äthylcyanid $C_{10}H_{11}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus β-p-Tolyl-äthylbromid und Kaliumcyanid in alkoh. Lösung (v. BRAUN, WIRZ, *B.* **60**, 107). — Kp_{15}: 137°.

9. ***4-Isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Isopropyl-benzoesäure, Cuminsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 546; E I 213). *B.* Neben anderen Produkten aus p-Cymol beim Erhitzen mit Luft unter Druck auf 210° in Gegenwart von Sodalösung (SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 4, 329; *C.* **1921** I, 537), bei 14-tägigem Einleiten von Sauerstoff bei 80—104° unter Ausschluß von Wasser (STEPHENS, *Am. Soc.* **48**, 1826, 2921) und bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxyd-Anoden in 1n-Schwefelsäure bei 90° oder in Aceton + verd. Schwefelsäure unter Kühlung (FICHTER, MEYER, *Helv.* 8, 285). Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf 4-Isopropyl-phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung mit Eis (BERT, *C. r.* **177**, 453; *Bl.* [4] **37**, 1400). Beim Erwärmen von 4-Isopropyl-phenylglyoxylsäure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (B., *Bl.* [4] **37**, 1404). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $5,2\times 10^{-5}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (BODFORSS, *Ph. Ch.* **102**, 46).

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cuminsäurechlorid und Methanol in Pyridin (BERT, *Bl.* [4] **37**, 1404). — Flüssigkeit von angenehmem, anhaftendem Geruch. Kp_{14}: 126°. D_4^{19}: 1,018. n_D^{19}: 1,515.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 547). $Kp_{13,5}$: 134,5° (BERT, *Bl.* [4] **37**, 1405). D_4^{17}: 1,000. n_D^{17}: 1,508.

Propylester $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Kp_{14}: 148° (BERT, *Bl.* [4] **37**, 1405). D_4^{18}: 0,981. n_D^{18}: 1,503.

Isopropylester $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{14}: 138° (BERT, *Bl.* [4] **37**, 1405). D_4^{19}: 0,978. n_D^{19}: 1,500.

Butylester $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Kp_{14}: 161—162° (BERT, *Bl.* [4] **37**, 1405). $D_4^{19,5}$: 0,970. $n_D^{19,5}$: 1,501.

Isobutylester $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{14}: 155° (BERT, *Bl.* [4] **37**, 1405). D_4^{19}: 0,966. n_D^{19}: 1,497.

Isoamylester $C_{15}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. $Kp_{16,5}$: 173° (BERT, *Bl.* [4] **37**, 1405). D_4^{19}: 0,961. n_D^{19}: 1,497.

ζ-Methyl-n-heptylester (Isooctylester) $C_{18}H_{28}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CH_3)_2$. Riecht fettartig. $Kp_{16,5}$: 199° (BERT, *Bl.* [4] **37**, 1405). D_4^{21}: 0,938. n_D^{21}: 1,491.

Benzylester $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Flüssigkeit von schwachem Bittermandelgeruch. $Kp_{16,5}$: 218° (BERT, *Bl.* [4] **37**, 1405). D_4^{22}: 1,059. n_D^{22}: 1,554.

Cuminylester $C_{20}H_{24}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. $Kp_{16,5}$: 243° (BERT, *Bl.* [4] **37**, 1405). D_4^{21}: 1,023. n_D^{21}: 1,545.

[4-Isopropyl-benzoyl]-l(—)-asparagin, Cuminoyl-l(—)-asparagin $C_{14}H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von l(—)-Asparagin mit Cuminoylchlorid (H 547) und Natronlauge in Äther (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] 7, 927). — Kugelige Krystallaggregate. F: 158—159° (Zers.). $[M]_D^{20}$: +43,9°.

2.5-Dibrom-4-isopropyl-benzoesäure, 2.5-Dibrom-cuminsäure $C_{10}H_{10}O_2Br_2$, s. nebenstehende Formel (H 549). *B.* Beim Diazotieren von 5-Brom-2-amino-4-isopropyl-benzoesäure in Gegenwart von Kupfer(I)-bromid (WHEELER, TAYLOR, *Am. Soc.* 47, 182).

10. ***α-p-Tolyl-propionsäure, 4-Methyl-hydratropasäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 551). Zur Bildung durch Verseifung des Nitrils vgl. RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 657. — Zeigt nach Reinigung über das p-Toluidid den Schmelzpunkt 34—35°. $Kp_{12,5}$: 161—161,5°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in heißer Sodalösung Terephthalsäure (R., W., *Helv.* 7, 660).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Angenehm riechendes Öl. Kp_{11}: 123,5° (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 658).

Chlorid $C_{10}H_{11}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. $Kp_{13,5}$: 122—123° (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 658).

Amid $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 195° (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 658). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Methanol, löslich in Benzol und heißem Wasser, schwer löslich in Äther und Ligroin.

Nitril $C_{10}H_{11}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ (H 551). *B.* Beim Erwärmen von 4-Methyl-benzylcyanid mit Natriumamid in absol. Äther auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methyljodid (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 657). — Riecht unangenehm. $Kp_{12,5}$: 123°. — Liefert beim Kochen mit ca. 20%iger alkoholischer Kalilauge 4-Methyl-hydratropasäure und geringe Mengen eines bei 142—147° schmelzenden, alkaliunlöslichen Produkts.

β.β.β-Trichlor-α-p-tolyl-propionsäure $C_{10}H_9O_2Cl_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CCl_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)-essigsäure-(4) beim Erwärmen auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit Xylol (v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* 55, 2186). — Tafeln (aus Benzol). F: 168,5—169,5°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, löslich in Benzol, schwer löslich in Petroläther und Wasser. — Gibt beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge β.β-Dichlor-α-p-tolyl-acrylsäure.

11. ***4-Äthyl-phenylessigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

N.N-Dimethyl-4-äthyl-phenylthioacetamid $C_{12}H_{17}NS = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Äthyl-acetophenon mit 1,1 Mol Dimethylamin und Schwefel im Rohr auf 140—150° (KINDLER, *Ar.* 1927, 408). — Kp_{20}: 224—225°.

12. ***1.3.5-Trimethyl-benzol-carbonsäure-(2), 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure, Mesitylen-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_{12}O_2$, Formel I (H 553; E I 214). Über Bildung durch Oxydation von 2.4.6-Trimethyl-acetophenon mit Permanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung vgl. HUFFERD, NOYES, *Am. Soc.* 43, 928. — Darstellung aus 2.4.6-Trimethyl-phenylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd in Äther (E I 214): GILMAN, HECK, *B.* 62, 1384; BARNES, *Org. Synth.* 21 [1941], 77. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad 2.6-Dimethyl-terephthalsäure (H., N.).

2.4.6-Trimethyl-benzoylchlorid, Mesitoylchlorid $C_{10}H_{11}OCl = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot COCl$. *Darst.* Durch Erwärmen von 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure mit Thionylchlorid (BARNES, *Org. Synth.* 21 [1941], 77. — Kp_{60}: 143—146°

2.4.6-Trimethyl-benzamid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 553). *B.* Beim Kochen von ω.ω.ω-Trichlor-2.4.6-trimethyl-acetophenon-imid mit 20%iger methylalkoholischer Kalilauge (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] 123, 327).

2.4.6-Trimethyl-benzonitril, 2-Cyan-mesitylen $C_{10}H_{11}N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CN$ (H 553; E I 215). *B.* Bei der Behandlung von ω.ω.ω-Trichlor-2.4.6-trimethyl-acetophenon-imid mit siedender 10%iger Natronlauge, mit kalter 20%iger methylalkoholischer Kalilauge oder mit 0,2 Mol Kaliumhydroxyd in kaltem Äther (HOUBEN, FISCHER, *J. pr.* [2] 123, 326).

13. ***2.4.5-Trimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure, Durylsäure*** $C_{10}H_{12}O_2$, Formel II (H 554; E I 215). *B.* In geringer Menge bei tagelangem Einleiten von Sauerstoff in Durol bei 100° in diffusem Licht (STEPHENS, *Am. Soc.* **48**, 1826). Durch Oxydation von 2.4.5-Trimethyl-phenylaceton mit Kaliumferricyanid oder Hypobromit in alkal. Lösung (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 304; *C.* **1929** I, 872). — F: 152—153° (H.).

5. Carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_2$.

1. ***2.4.6-Trimethyl-cycloheptatrien-(x.x.x)-carbonsäure*** $C_{11}H_{14}O_2$, Struktur des Kohlenstoffskeletts s. Formel III. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit siedender methylalkoholischer Kalilauge (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, *B.* **53**, 869). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 142°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung. — Geht beim Aufbewahren mit Bromwasserstoff-Eisessig in 2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure über. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat, Chromtrioxyd oder Salpetersäure Oxalsäure und Essigsäure. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig 2.4.6-Trimethyl-cycloheptan-carbonsäure-(1). Gibt mit ca. 3,3 Mol Brom bei Gegenwart von Eisen in Schwefelkohlenstoff ein gelbes, unbeständiges Additionsprodukt; bei der Einw. von überschüssigem Brom in warmem Eisessig entsteht α.α-Dibrom-2.4.6-trimethyl-phenylessigsäure (S. 368).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_7H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Das Molekulargewicht wurde in Benzol ebullioskopisch bestimmt. — *B.* Beim Erhitzen von Mesitylen mit Diazoessigsäure-äthylester auf 135—140°, neben anderen Produkten (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, *B.* **53**, 868). — Nicht ganz rein erhalten. Schwach gelbliches Öl von aromatischem Geruch. Kp_{12}: 137—143°. D^{15}: 1,10. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung. — Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 200° und nachfolgenden Verseifen mit alkoh. Kalilauge 2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure; geringe Mengen dieser Säure entstehen auch bei 20-stdg. Kochen mit 20%iger Schwefelsäure. Bei monatelangem Aufbewahren mit bei 0° gesättigtem alkoholisch-wäßrigem Ammoniak bilden sich geringe Mengen 2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure-amid.

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_7H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des Reaktionsprodukts in bei 0° gesättigtes Ammoniak unter Eiskühlung (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, *B.* **53**, 870). — Nadeln (aus 30%igem Alkohol). F: 151°. Gibt mit Schwefelsäure eine gelbe Färbung. Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung.

2. ***4-Phenyl-butan-carbonsäure-(1), δ-Phenyl-n-valeriansäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ (H 556; E I 215). *B.* Durch Hydrierung von 4-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) in Gegenwart von Platin in Alkohol oder von Palladium in neutraler wäßriger Lösung (STAUDINGER, MÜLLER, *B.* **56**, 713). Beim Kochen von Cinnamylidenmalonsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (QUICK, *J. biol. Chem.* **80**, 517). — Darstellung durch Hydrierung von Cinnamylidenessigsäure (vgl. E I 215) bei Gegenwart von kolloidem Palladium in Methanol: SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* **462**, 149; bei Gegenwart von Raneynickel in Alkohol bei 110°: PLATI, STRAIN, WARREN, *Am. Soc.* **65** [1943], 1274. Zur Darstellung durch Erhitzen von [γ-Phenyl-propyl]-malonsäure (E I 215) vgl. JONES, PYMAN, *Soc.* **127**, 2597; RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* **22**, 192. — Röntgenographische Untersuchung: PATTERSON, *Phil. Mag.* [7] **3**, 1258; *C.* **1927** II, 668. Kp_{30}: 190—193° (R., W., *Biochem. J.* **22**, 192); $Kp_{0,24}$: ca. 164° (ST., M.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Gegenwart von Kaliumcarbonat im Dampfstrom Benzoesäure und Oxalsäure, aber (entgegen den Angaben von PRZEWALSKI, Ж. **49**, 571; *C.* **1923** III, 664) keine Benzoylameisensäure (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* **462**, 150). Geschwindigkeit der Veresterung durch Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 96; *C.* **1926** I, 80. — Zur Überführung in Benzoesäure im Organismus des Hundes (H 556) vgl. RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* **22**, 190, 195; QUICK, *J. biol. Chem.* **80**, 519.

δ-Phenyl-n-valeriansäure-äthylamid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Gelbliches Öl. Kp_{12}: 200—202° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 140). — Liefert beim Erwärmen mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol auf dem Wasserbad α.α-Dichlor-δ-phenyl-n-valeriansäure-äthylimidchlorid.

α.α-Dichlor-δ-phenyl-n-valeriansäure-äthylamid $C_{13}H_{17}ONCl_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von α.α-Dichlor-δ-phenyl-n-valeriansäure-äthylimid-chlorid mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 140). — Krystalle. F: 53°. Kp_{12}: 195°. — Bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° erhält man ein öliges Gemisch, das vermutlich aus α-Chlor-β-[β-phenäthyl]-acrylsäure und geringeren Mengen α.α-Dichlor-δ-phenyl-n-valeriansäure besteht.

α.α-Dichlor-δ-phenyl-n-valeriansäure-äthylimidchlorid $C_{13}H_{16}NCl_3 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CCl_2 \cdot CCl:N \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von δ-Phenyl-n-valeriansäure-äthylamid mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 140). — Öl von scharfem Geruch. Kp_{12}: 178°.

α-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_2Br = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch längeres Kochen von α-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure (E I 215) mit alkoh. Schwefelsäure (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* 59, 1944). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{28}: 203—205°.

α.β.γ.δ-Tetrabrom-δ-phenyl-n-valeriansäure-methylester $C_{12}H_{12}O_2Br_4 = C_6H_5\cdot[CHBr]_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 557). *B.* Aus α.β-Dibrom-γ-benzyliden-buttersäure-methylester und Brom in Schwefelkohlenstoff (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 434, 179). — Blättchen (aus Eisessig). F: 148—149°.

α.β.γ.δ-Tetrabrom-δ-phenyl-n-valeriansäure-[β.γ-dibrom-propylester] $C_{14}H_{14}O_2Br_6 = C_6H_5\cdot[CHBr]_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Cinnamylidenessigsäure-allylester in Ligroin und Brom in Schwefelkohlenstoff (BLICKE, *Am. Soc.* 45, 1565). — Krystalle (aus Aceton und Äther), F: 126°; **scheidet sich aus Alkohol in alkoholhaltigen Krystallen vom Schmelzpunkt 111—112° aus**, die den Alkohol beim Erhitzen im Vakuum, schneller beim Behandeln mit Permanganat in Aceton abgeben. **Löslich in Benzol und Äther.**

δ-Phenyl-thio-n-valeriansäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-δ-phenyl-thio-n-valeramid $C_{13}H_{19}NS = C_6H_5\cdot[CH_2]_4\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Butylphenylketon mit Dimethylamin und Schwefel im Rohr auf 170—180° (KINDLER, D.R.P. 405675; *C.* 1925 I, 1529; *Frdl.* 14, 372). — Orangegelbes Öl. Kp: 203—205°.

3. ***3-Phenyl-butan-carbonsäure-(1), γ-Phenyl-n-valeriansäure, γ-Methyl-γ-phenyl-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 557). *B.* Durch Erhitzen des Nitrils mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° (v. BRAUN, STUCKENSCHMIDT, *B.* 56, 1727). Durch Hydrierung von γ-Methyl-γ-phenyl-vinylessigsäure in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in neutraler wäßriger Lösung (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1431). — Kp_{14}: 169° bis 170° (M., ST.); Kp_{12}: 165° (v. B., ST.).

Chlorid $C_{11}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Durch Behandlung der Säure mit Thionylchlorid (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1431) oder Phosphorpentachlorid (v. BRAUN, STUCKENSCHMIDT, *B.* 56, 1727). — Kp_{13}: 118—119° (v. B., ST.). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder Petroläther 4-Methyl-tetralon-(1) (M., ST.; v. B., ST.).

Nitril $C_{11}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus γ-Phenyl-butylbromid und Kaliumcyanid (v. BRAUN, STUCKENSCHMIDT, *B.* 56, 1727). — Öl. Kp_{13}: 125—126°.

4. ***1-Phenyl-butan-carbonsäure-(1), α-Phenyl-n-valeriansäure, Propyl-phenyl-essigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Inakt. α-Phenyl-n-valeramid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 216). *B.* Durch Behandlung des Nitrils (E I 216) mit 85%iger Schwefelsäure oder mit alkoh. Kalilauge (LÉVY, JULLIEN, *Bl.* [4] 45, 942).

5. ***2-Methyl-3-phenyl-propan-carbonsäure-(1), γ-Phenyl-isovaleriansäure, β-Benzyl-buttersäure, β-Methyl-γ-phenyl-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 558; E I 216). *B.* Durch Hydrierung von β-Benzyliden-buttersäure in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol (ZIEGLER, Mitarb., *A.* 473, 24). Durch Erhitzen des Nitrils mit konz. Salzsäure auf 120° (v. BRAUN, STUCKENSCHMIDT, *B.* 56, 1728). — Kp_{13}: 161° (v. B., ST.).

Chlorid $C_{11}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot COCl$ (H 558; E I 216). Kp_{12}: 123° (v. BRAUN, STUCKENSCHMIDT, *B.* 56, 1728). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff-Lösung 3-Methyl-tetralon-(1).

Nitril $C_{11}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus [γ-Brom-isobutyl]-benzol (E I 5, 203) und Kaliumcyanid (v. BRAUN, STUCKENSCHMIDT, *B.* 56, 1728). — Kp_{13}: 121°.

6. ***1-Phenyl-butan-carbonsäure-(2), α-Benzyl-buttersäure, α-Äthyl-β-phenyl-propionsäure, Äthyl-benzyl-essigsäure, α-Äthyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. Inakt. Form (H 558). *B.* Bei der Vakuumdestillation von Äthyl-benzyl-malonsäure (v. BRAUN, *A.* 451, 50). — Gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder bei 100° 2-Äthyl-hydrindon-(1) (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 125, 2191).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 558). Kp_{13}: 131—132° (v. BRAUN, *A.* 451, 50). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-Äthyl-γ-phenyl-propylalkohol (v. B.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase in Phosphatpuffer-Lösung (p_H 7,0) bei 37°: DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* 20, 534.

α-[4-Nitro-benzyl]-buttersäure, Äthyl-[4-nitro-benzyl]-essigsäure $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ (H 559). *B.* Beim Erhitzen von Äthyl-[4-nitro-benzyl]-malonsäure im Vakuum auf 130° (DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* 20, 534). — F: 43—45°.

Äthylester $C_{13}H_{17}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Prismen (aus Petroläther). F: 41—42° (DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* 20, 534). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase bei Gegenwart von Phosphatpuffer-Lösung (p_H 7,0) bei 44°: D., P., C., *Biochem. J.* 20, 534.

7. ***1-Phenyl-butan-carbonsäure-(3), α-Methyl-γ-phenyl-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (E I 216). *B.* Bei der Reduktion von α-Methyl-β-benzoyl-propionsäure mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* **56**, 631). — Kp_{15}: 174° (KR., SCH.), 169—172° (KAY, RAPER, *Biochem. J.* **18**, 159). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2-Methyl-tetralon-(1) (KR., SCH.). — Geht im Organismus der Katze nach subcutaner Injektion zu etwa 50% in Phenylessigsäure über, die teils frei, teils als Phenacetursäure ausgeschieden wird (K., R.).

8. ***2-Phenyl-butan-carbonsäure-(1), β-Phenyl-n-valeriansäure, β-Äthyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 216). *B.* Durch Kochen von β-Phenyl-n-valeriansäure-diäthylamid (s. u.) oder von β-Phenyl-n-valeriansäure-methylanilid (Syst. Nr. 1611) mit konz. Bromwasserstoffsäure (MAXIM, IOANID, *C.* **1928** II, 755).

Diäthylamid, N.N-Diäthyl-β-phenyl-n-valeramid $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Zimtsäure-diäthylamid und Äthylmagnesiumbromid in Äther oder besser in Benzol (MAXIM, *A. ch.* [10] **9**, 104). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 174°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Ließ sich nicht mit Äthylmagnesiumbromid in Reaktion bringen (M., *A. ch.* [10] **9**, 79).

9. ***2-Methyl-2-phenyl-propan-carbonsäure-(1), β-Phenyl-isovaleriansäure, β-Methyl-β-phenyl-buttersäure, β.β-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der von EIJKMAN (*C.* **1908** II, 1100) als α-Phenyl-isovaleriansäure beschriebenen Verbindung (H 559, Nr. 9) zu (HOFFMAN, *Am. Soc.* **51**, 2542)[1]. — *B.* Bei der Oxydation von Methyl-[β-phenyl-isobutyl]-keton mit Natriumhypobromit-Lösung (Ho., *Am. Soc.* **51**, 2545). In geringer Menge neben anderen Produkten durch Einw. von [α-Chlor-isopropyl]-benzol auf Natriummalonester in Alkohol + Äther, Kochen des erhaltenen Esters mit Kalilauge und nachfolgendes Erhitzen der Säure auf 200° (Ho., *Am. Soc.* **51**, 2546). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58—58,5°. Kp_8: 163°; Kp_{10}: 167°. — Liefert beim Erhitzen mit 75%iger Salpetersäure ein bei 166—168° bzw. 169—172° schmelzendes Nitroderivat.

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{11}: 120°; Kp_{12}: 123° (HOFFMAN, *Am. Soc.* **51**, 2545).

Amid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Ist H 559 als Amid der α-Phenyl-isovaleriansäure beschrieben (vgl. HOFFMAN, *Am. Soc.* **51**, 2542). — F: 68° (EIJKMAN, *C.* **1908** II, 1100).

10. ***2-Phenyl-butan-carbonsäure-(2), α-Methyl-α-phenyl-buttersäure, Methyl-äthyl-phenyl-essigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Neben geringen Mengen des Amids bei mehrstündigem Kochen von α-Methyl-α-äthyl-benzylcyanid mit Kaliumhydroxyd in Alkohol oder Isoamylalkohol (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1425; *A. ch.* [10] **2**, 13). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 60°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — $NaC_{11}H_{13}O_2$. Amorphes Pulver.

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{16}: 120° (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1425; *A. ch.* [10] **2**, 13).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{14}: 124—125° (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1425; *A. ch.* [10] **2**, 14).

α-Methyl-α-phenyl-butyramid, Methyl-äthyl-phenyl-acetamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Methyl-α-äthyl-benzylcyanid mit 85%iger Schwefelsäure auf 100° (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1425; *A. ch.* [10] **2**, 12). — Nadeln (aus Petroläther). F: 74°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Essigester, schwerer in Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol β-Methyl-β-phenyl-butylalkohol und geringe Mengen β-Methyl-β-phenyl-butylamin (B., *C. r.* **174**, 1426; *A. ch.* [10] **2**, 22). Geht bei der Einw. von 3 Mol Phenylmagnesiumbromid in siedendem Toluol in α-Methyl-α-äthyl-benzylcyanid über (RAMART, LACLÔTRE, ANAGNOSTOPOULOS, *C. r.* **185**, 283).

α-Methyl-α-phenyl-butyronitril, Methyl-äthyl-phenyl-acetonitril, α-Methyl-α-äthyl-benzylcyanid $C_{11}H_{13}N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Aus α-Äthyl-benzylcyanid durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Natriumamid und Methyljodid in Äther (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1424; *A. ch.* [10] **2**, 8). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp: 239°; Kp_{15}: 119—120°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol 2-Phenyl-butan und Natriumcyanid und sehr wenig β-Methyl-β-phenyl-butylamin (B., *A. ch.* [10] **2**, 40). Gibt beim Kochen mit Kaliumhydroxyd in Alkohol oder Isoamylalkohol α-Methyl-α-phenyl-buttersäure und geringe Mengen α-Methyl-α-phenyl-butyramid; beim Erhitzen mit 85%iger Schwefelsäure auf 100°

[1] Die Konstitution der E I 216 aufgeführten α-Phenyl-isovaleriansäure von BODROUX, TABOURY wird dadurch nicht berührt. BEILSTEIN-Redaktion.

bildet sich fast ausschließlich das Amid (B., *C. r.* 174, 1425; *A. ch.* [10] 2, 11). Liefert bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Toluol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit verd. Bromwasserstoffsäure bei 0° ω-Methyl-ω-äthyl-ω-phenyl-acetophenon (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 184, 103; *Bl.* [4] 43, 325).

11. ***3-Phenyl-butan-carbonsäure-(2), α-Methyl-β-phenyl-buttersäure, α.β-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hydrierung von α.β-Dimethyl-zimtsäure-äthylester in Gegenwart von Platin (v. BRAUN, *A.* 451, 48). — Kp_{13}: 133°. Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol β-Methyl-γ-phenyl-butylalkohol.

12. ***2-Methyl-1-phenyl-propan-carbonsäure-(1), α-Phenyl-isovaleriansäure, Isopropyl-phenyl-essigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 216). Diese Konstitution kommt nur dem E I 216 beschriebenen Präparat von BODROUX, TABOURY (*Bl.* [4] 7, 662) zu; das H 559 unter derselben Formel beschriebene Präparat von EIJKMAN (*C.* 1908 II, 1100) ist als β-Phenyl-isovaleriansäure (S. 363) erkannt worden (vgl. HOFFMAN, *Am. Soc.* 51, 2542). — *B.* Beim Kochen von Phenylmalonsäure-diäthylester mit Isopropyljodid in Natriumäthylat-Lösung, Erhitzen des entstandenen Estergemisches mit Kalilauge und Destillieren der durch Ansäuern mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Säure (H., *Am. Soc.* 51, 2545). Durch Hydrolyse des Nitrils mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 270). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63° (R., A.), 60° (H.). Kp_{14}: 159° bis 160° (H.). Leicht löslich in Äther, löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Ligroin (R., A.). Besitzt einen unangenehmen, anhaftenden Geruch (H.). — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Körniger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (H., *Am. Soc.* 51, 2546). — Bariumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser (H.).

α-Phenyl-isovaleramid, Isopropyl-phenyl-acetamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 216). Diese Konstitution kommt nur dem E I 216 beschriebenen Präparat von BODROUX, TABOURY (*Bl.* [4] 7, 669) zu; das H 559 unter derselben Formel beschriebene Präparat von EIJKMAN (*C.* 1908 II, 1100) ist als Amid der β-Phenyl-isovaleriansäure (S. 363) zu formulieren (vgl. HOFFMAN, *Am. Soc.* 51, 2542). — *B.* Durch Hydrolyse des Nitrils (s. u.) mit 85%iger Schwefelsäure oder konzentrierter alkoholischer Kalilauge (RAMART, AMAGAT, *C. r.* 184, 32; *A. ch.* [10] 8, 270). — F: 110° (R., A.). Kp_{14}: 180—182°. Löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol γ-Methyl-β-phenyl-butylalkohol und sehr wenig γ-Methyl-β-phenyl-butylamin (R., A., *C. r.* 184, 32; *A. ch.* [10] 8, 286).

α-Phenyl-isovaleronitril, Isopropyl-phenyl-acetonitril, α-Isopropyl-benzylcyanid $C_{11}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 216). Kp_{15}: 123—124° (Höchster Farbw., D.R.P. 389948; *C.* 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1257). — Liefert bei der Hydrolyse mit 85%iger Schwefelsäure α-Phenyl-isovaleramid, mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge außerdem auch α-Phenyl-isovaleriansäure (RAMART, AMAGAT, *C. r.* 184, 32; *A. ch.* [10] 8, 270).

13. ***2-Methyl-1-phenyl-propan-carbonsäure-(2), Dimethyl-benzyl-essigsäure, α.α-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Chlorid, Dimethyl-benzyl-acetylchlorid $C_{11}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot COCl$ (E I 217). Vgl. dazu HALLER, BAUER, *A. ch.* [9] 16, 341.

Amid, Dimethyl-benzyl-acetamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 559; E I 217). Vgl dazu HALLER, BAUER, *A. ch.* [9] 16, 345. — Gibt in siedendem Toluol mit Äthylmagnesiumbromid nicht näher beschriebenes Dimethyl-benzyl-acetonitril, mit Phenylmagnesiumbromid daneben auch ω.ω-Dimethyl-ω-benzyl-acetophenon (RAMART, LACLÔTRE, ANAGNOSTOPOULOS, *C. r.* 185, 283).

14. ***3-p-Tolyl-propan-carbonsäure-(1), γ-p-Tolyl-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$ (H 559; E I 217). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* 56, 624) oder bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Thionylchlorid und Aluminiumchlorid in Petroläther (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1426, 1427) 7-Methyl-tetralon-(1).

15. ***2-p-Tolyl-propan-carbonsäure-(1), β-p-Tolyl-buttersäure, 4-β-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende 4.β-Dimethyl-hydrozimtsäure, Curcumasäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von Curcumasäure (E I 217) mit gesättigter alkoholischer Salzsäure unter Eiskühlung (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 661). — Angenehm riechendes Öl. $Kp_{11,5}$: 134°.

b) ***Inakt. 4.β-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Hydrierung von 4.β-Dimethyl-zimtsäure bei Gegenwart von Nickel in 80%igem Alkohol (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 664). — F: 91°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalösung unter Eiskühlung inakt. β-Methyl-hydrozimtsäure-carbonsäure-(4) und 4-Methyl-acetophenon. — $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2+4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Wird im Vakuum bei 50° wasserfrei.

Chlorid $C_{11}H_{13}OCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot COCl$. Öl. Kp_9: 125° (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 665).

16. ***1-p-Tolyl-propan-carbonsäure-(1), α-p-Tolyl-buttersäure, Äthyl-p-tolyl-essigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Verseifung des Nitrils mit alkoh. Kalilauge (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 659). — Krystalle. F: 67—68°; Kp_9: 159—160°; Kp_{11}: 160—161°. — $Mg(C_{11}H_{13}O_2)_2+10H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Wird über Calciumchlorid wasserfrei; das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch.

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Öl von angenehmem Geruch. Kp_{10}: 123° (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 659).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. $Kp_{11,5}$: 130° (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 659).

Chlorid $C_{11}H_{13}OCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot COCl$. Kp_{12}: 118—120° (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 659).

Amid $C_{11}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 105° (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 660). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Äther und Ligroin.

Nitril $C_{11}H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Methyl-benzylcyanid mit Natriumamid in absol. Äther und Umsetzung der entstandenen Natriumverbindung mit Äthyljodid (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 658). — Kp_{14}: 135°.

17. ***2-tert.-Butyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-tert.-Butyl-benzoesäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in äther. Lösungen von 2-tert.-Butyl-phenylmagnesiumbromid oder -jodid (SHOESMITH, MACKIE, *Soc.* 1928, 2339). — Tafeln (aus 20%igem Alkohol). F: 68,5°.

18. ***4-tert.-Butyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-tert.-Butyl-benzoesäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 560). *B.* Durch Oxydation von 4-tert.-Butyl-benzaldehyd mit Permanganat (TSCHITSCHIBABIN, JELGASIN, LENGOLD, *Bl.* [4] 43, 240; Ж. 60, 351).

2-Nitro-4-tert.-butyl-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrtägiges Kochen von 2-Nitro-4-tert.-butyl-toluol mit Permanganat in wäßr. Pyridin (BATTEGAY, HAEFFELY, *Bl.* [4] 35, 986). — Nadeln (aus Wasser). F: 145°.

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H (oben), NO_2 (ortho), $C(CH_3)_3$ (unten)]

19. ***2-p-Tolyl-propan-carbonsäure-(2), α-p-Tolyl-isobuttersäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

β.β-Dichlor-α-p-tolyl-isobuttersäure $C_{11}H_{12}O_2Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(CHCl_2)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben harzigen Produkten aus α-[4-Methyl-4-dichlormethyl-$\Delta^{2.5}$-cyclohexadienyliden]-propionsäure (S. 366) beim Schmelzen, bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad oder besser beim Erhitzen mit Benzin im Rohr auf 140—150° (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* 425, 291). — Nadeln (aus Petroläther). F: 135—136°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit Natronlauge oder Sodalösung 1-Chlor-2-p-tolyl-propen-(1) (v. AU., Z., *A.* 425, 283).

20. ***4-Isopropyl-phenylessigsäure,*** p-Cumenylessigsäure $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 561; E I 218). *B.* Aus 4-Isopropyl-benzylmagnesiumchlorid und Kohlendioxyd in Äther unter Kühlung (BERT, *Bl.* [4] 37, 1581). — Kp_{25}: 190°; Kp_{30}: 195°. D_4^{15}: 1,039; n_D^{15}: 1,522 (unterkühlt). — Riecht intensiv nach Pferdeschweiß.

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 561). Schokoladeähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{19}: 139° (BERT, *Bl.* [4] 37, 1584). D_4^{24}: 1,004. n_D^{24}: 1,502.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 561). Riecht schokoladeähnlich. $Kp_{34,5}$: 165° (BERT, *Bl.* [4] 37, 1584). D_4^{20}: 0,985. n_D^{20}: 1,495.

Propylester $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Kp_{29}: 159° (BERT, *Bl.* [4] 1584). D_4^{16}: 0,971. n_D^{16}: 1,495.

Isopropylester $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{18}: 147° (BERT, *Bl.* [4] 37, 1584). D_4^{20}: 0,961. n_D^{20}: 1,487.

Butylester $C_{15}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Kp_{24}: 180° (BERT, *Bl.* [4] 37, 1584). D_4^{16}: 0,965. n_D^{16}: 1,492.

Isobutylester $C_{15}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{17}: 161° (BERT, *Bl.* [4] 37, 1584). D_4^{19}: 0,962. n_D^{19}: 1,488.

Isoamylester $C_{16}H_{24}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. Kp_{19}: 180° (BERT, *Bl.* [4] 37, 1584). D_4^{25}: 0,9555. n_D^{25}: 1,489.

ζ-Methyl-n-heptylester (Isooctylester) $C_{19}H_{30}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3)_2$. Pilzartig riechende Flüssigkeit. Kp_{17}: 199° (BERT, *Bl.* [4] 37, 1584). D_4^{21}: 0,929. n_D^{21}: 1,481.

Benzylester $C_{18}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. $Kp_{15,5}$: 217° (BERT, *Bl.* [4] 37, 1584). $D_4^{9,5}$: 1,055. $n_D^{9,5}$: 1,550.

Cuminylester $C_{21}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. $Kp_{18,5}$: 244° (BERT, *Bl.* [4] 37, 1584). D_4^{21}: 1,011. n_D^{21}: 1,534.

21. ***β-[2.4-Dimethyl-phenyl]-propionsäure, 2.4-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2$, Formel I (H 562; E I 218). *B.* Beim Kochen des Nitrils mit methylalkoholischer Kalilauge (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* **1929**, 2375). — Tafeln (aus Alkohol). F: 106°.

Nitril $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von m- oder p-Xylol mit p-Toluolsulfonsäure-[β-cyan-äthylester] in Gegenwart von Aluminiumchlorid (CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* **1929**, 2370, 2375). — Nach Kresse riechendes Öl. Kp_{760}: 264—267°.

I. $C_6H_3(CH_3)(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)$ — II. $CH_3 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ — III. $C_6H_3(CO_2H)(CH_3)(CH(CH_3)_2)$ — IV. $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)(CH(CH_3)_2)$

22. ***β-[3.5-Dimethyl-phenyl]-propionsäure, 3.5-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2$, Formel II. *B.* Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Mesitylen mit Diazoessigsäure-äthylester auf 135—140°, monatelangen Aufbewahren des entstandenen Äthylester-Gemisches mit bei 0° gesättigtem wäßrig-alkoholischem Ammoniak und Erwärmen des neben 2.4.6-Trimethyl-phenylacetamid erhaltenen Amids mit verd. Natronlauge (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, *B.* **53**, 868, 872). — Krystalle. F: 46,5°.

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Ligroin). F: 118° (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, *B.* **53**, 872).

23. ***α-[4.4-Dimethyl-$\Delta^{2.5}$-cyclohexadienyliden]-propionsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C{<}^{CH:CH}_{CH:CH}{>}C:C(CH_3) \cdot CO_2H$.

α-[4-Methyl-4-dichlormethyl-$\Delta^{2.5}$-cyclohexadienyliden]-propionsäure $C_{11}H_{12}O_2Cl_2 = {}^{CH_3}_{CHCl_2}{>}C{<}^{CH:CH}_{CH:CH}{>}C:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)-[α-propionsäure]-(4) mit starker Ameisensäure (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* **425**, 289). — Gelbliches Krystallpulver (aus Methanol). F: 101—103°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Petroläther und kaltem Benzol. — Geht beim Schmelzen, bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen mit Benzin auf 140—150° im Rohr in β.β-Dichlor-α-p-tolyl-isobuttersäure (S. 365) und harzige Produkte über. — Silbersalz. Pulvriger Niederschlag.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2Cl_2 = {}^{CH_3}_{CHCl_2}{>}C{<}^{CH:CH}_{CH:CH}{>}C:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid in absol. Äther (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* **425**, 290). — Gelbes Öl. $D_4^{17,6}$: 1,2033. $n_\alpha^{17,6}$: 1,5602; $n_D^{17,6}$: 1,5668.

24. ***2-Methyl-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Methyl-4-isopropyl-benzoesäure*** $C_{11}H_{14}O_2$, Formel III. *B.* Aus 2-Methyl-4-isopropyl-benzaldehyd bei der Oxydation an der Luft oder (neben Methylterephthalsäure) beim Kochen mit verd. Salpetersäure (CHUIT, BOLLE, *Bl.* [4] **35**, 204). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 77,5°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

25. ***1-Methyl-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(2), 2-Methyl-5-isopropyl-benzoesäure, p-Cymol-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{14}O_2$, Formel IV (H 562; E I 218). *B.* Aus 2-Methyl-5-isopropyl-benzaldehyd und alkal. Silbernitrat-Lösung (BLANC, *Bl.* [4] **33**, 318). — F: 68—69°. Schwer löslich in Ameisensäure, löslich in Eisessig.

4-Chlor-2-methyl-5-isopropyl-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_2Cl$, Formel V. *B.* Durch Kochen des Nitrils (s. u.) mit 50%iger Schwefelsäure (WHEELER, GILES, *Am. Soc.* **44**, 2608). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°.

4-Chlor-2-methyl-5-isopropyl-benzonitril $C_{11}H_{12}NCl = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von diazotiertem 5-Chlor-2-amino-p-cymol mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (WHEELER, GILES, *Am. Soc.* **44**, 2608). — Vermutlich nicht rein. Plättchen. F: 103°.

2-Methyl-5-isopropyl-dithiobenzoesäure, p-Cymol-dithiocarbonsäure-(2) $C_{11}H_{14}S_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CS_2H$. *B.* Aus 2-Methyl-5-isopropyl-phenylmagnesiumbromid und Schwefelkohlenstoff bei —10° unter Ausschluß von Luft (WHEELER, THOMAS, *Am. Soc.* **50**, 3107). — Viscoses rotes Öl. Wird bis —15° nicht fest. Die Lösungen in Äther sind je nach der Konzentration orange bis purpurfarben. — Ist in äther. Lösung ziemlich beständig. Zersetzt sich beim Erhitzen unter 2 mm Druck und beim Verdunsten der äther. Lösung an der Luft unter Bildung unangenehm riechender Öle oder Harze. Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid entsteht ein scharf riechendes Öl (Kp_8: 141°). Liefert mit Phenylhydrazin eine stickstoff- und schwefelhaltige Verbindung (Tafeln; F: 112°; unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln). — Die Alkali- und Erdalkalisalze sind löslich in Wasser; die im folgenden beschriebenen Salze lösen sich in Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton (WH., TH., *Am. Soc.* **50**, 3108). — $Cu(S_2C\cdot C_{10}H_{13})(O_2C\cdot CH_3)$. Orangegelb, amorph. F: 75° (Zers.). — Silberacetat-Doppelsalz. Orangefarben; wird schnell schwarz. — $Zn(S_2C\cdot C_{10}H_{13})_2$. Ockergelb, amorph. F: 92°. Unlöslich in Wasser. — $Zn(S_2C\cdot C_{10}H_{13})(O_2C\cdot CH_3)$. Gelb, amorph. F: 196° (Zers.). — $Cd(S_2C\cdot C_{10}H_{13})(O_2C\cdot CH_3)$. Gelb, amorph. F: 125° (Zers.). — $Hg(S_2C\cdot C_{10}H_{13})(O_2C\cdot CH_3)$. Gelb, amorph. Schmilzt nicht bis 300°. — Bleiacetat-Doppelsalz. Braun. F: 65°.

Methylester $C_{12}H_{16}S_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der p-Cymol-dithiocarbonsäure-(2) in Wasser (WHEELER, THOMAS, *Am. Soc.* **50**, 3108). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_8: 167—168°. Beständig an der Luft und am Licht.

Äthylester $C_{13}H_{18}S_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CS_2\cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_3: 141—142° (WHEELER, THOMAS, *Am. Soc.* **50**, 3109).

V. Benzolring mit CH_3 (oben), $\cdot CO_2H$, $Cl\cdot$, $CH(CH_3)_2$ (unten) VI. Benzolring mit $CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (oben), $\cdot CH_3$, CH_3 (unten) VII. Benzolring mit CO_2H (oben), $\cdot C_2H_5$, C_2H_5 (unten)

26. ***α-[2.4-Dimethyl-phenyl]-propionsäure, 2.4-Dimethyl-hydratropasäure*** $C_{11}H_{14}O_2$, Formel VI.

β.β-Dichlor-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{12}O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH(CHCl_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [2.4-Dimethyl-4-dichlormethyl-$\Delta^{2.5}$-cyclohexadienyliden]-essigsäure (s. u.) in Benzin (Kp: 110—120°) im Rohr auf 150—160° (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* **425**, 293). — Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 132—133,5°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, mäßig in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Sodalösung β-Chlor-2.4-dimethyl-styrol.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH(CHCl_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [2.4-Dimethyl-4-dichlormethyl-$\Delta^{2.5}$-cyclohexadienyliden]-essigsäure-äthylester (S. 368) auf 150° bis 170° (v. AUWERS, ZIEGLER, *A.* **425**, 294). — Kp_{16}: 170—175°. — Liefert beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge β-Chlor-2.4-dimethyl-atropasäure.

27. ***2.4-Diäthyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.4-Diäthyl-benzoesäure*** $C_{11}H_{14}O_2$, Formel VII.

2.4-Diäthyl-benzonitril, 2.4-Diäthyl-1-cyan-benzol $C_{11}H_{13}N = (C_2H_5)_2C_6H_3\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 4-Amino-1.3-diäthyl-benzol mit Kupfer(I)-cyanid-Lösung bei 0—5° und folgenden Erhitzen (COPENHAVER, REID, *Am. Soc.* **49**, 3162). — Gelbliche Flüssigkeit, Kp_{12}: 134° (korr.). D_0^0: 0,9699; D_{25}^{25}: 0,9507. n_D^{25}: 1,5195.

28. ***[2.4.4-Trimethyl-$\Delta^{2.5}$-cyclohexadienyliden]-essigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C{<}{CH:C(CH_3) \atop CH\!=\!=\!CH}{>}C:CH\cdot CO_2H$.

[2.4-Dimethyl-4-dichlormethyl-$\Delta^{2.5}$-cyclohexadienyliden]-essigsäure $C_{11}H_{12}O_2Cl_2 = {CH_3 \atop CHCl_2}{>}C{<}{CH:C(CH_3) \atop CH\!=\!=\!CH}{>}C:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 1.3-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (E II 7, 126) mit Bromessigsäureäthylester und Zink in Benzol, Schütteln des Reaktionsprodukts mit Ameisensäure und Verseifen des entstandenen Äthylesters

mit alkoh. Lauge (v. AUWERS, ZIEGLER, *A*. 425, 292). — Krystalle (aus Methanol oder Benzin). F: 125—126°. — Gibt beim Erhitzen mit Benzin (Kp: 110—120°) im Rohr auf 150—160° $\beta.\beta$-Dichlor-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure.

Äthylester, 1.3-Dimethyl-1-dichlormethyl-4-carbäthoxymethylen-cyclohexadien-(2.5) $C_{13}H_{16}O_2Cl_2$ = $\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}$>C<$\begin{matrix}CH:C(CH_3)\\CH=\!=\!=CH\end{matrix}$>C:CH·$CO_2$·$C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (v. AUWERS, ZIEGLER, *A*. 425, 292). — Gelbes Öl. $D_4^{17,6}$: 1,2026. $n_\alpha^{17,6}$: 1,5622; $n_D^{17,6}$: 1,5690. — Liefert beim Erhitzen auf 150—170° $\beta.\beta$-Dichlor-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure-äthylester (S. 367).

29. ***2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure,*** Mesitylessigsäure $C_{11}H_{14}O_2$, Formel VIII (H 563; E I 219). *B.* Durch Reduktion von 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* 40, 304; *C.* 1929 I, 872). Beim Aufbewahren von 2.4.6-Trimethyl-cycloheptatrien-(x.x.x)-carbonsäure-(1) (S. 361) mit Bromwasserstoff-Eisessig bei Zimmertemperatur (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, *B.* 53, 871). Aus 2.4.6-Trimethyl-cycloheptatrien-(x.x.x)-carbonsäure-(1)-äthylester beim Erhitzen im Rohr auf 200° und Verseifen des erhaltenen Esters mit alkoh. Kalilauge (B., SCH., *B.* 53, 870). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Mesitylen mit Diazoessigester auf 135° bis 140° und Verseifen der erhaltenen Ester (B., SCH., *B.* 53, 870). — F: 168° (B., SCH.), 168—170° (H.). — Liefert mit Brom in siedendem Eisessig $\alpha.\alpha$-Dibrom-2.4.6-trimethyl-phenylessigsäure (B., SCH., *B.* 53, 871). Bei der Destillation des Natriumsalzes mit Natriumacetat entsteht 2.4.6-Trimethyl-phenylaceton (H., *Svensk kem. Tidskr.* 40, 314; *C.* 1929 I, 872).

VIII. CH_3; $CH_2·CO_2H$; CH_3; CH_3 — IX. $CH_2·CO_2H$; CH_3; CH_3; CH_3

Amid $C_{11}H_{15}ON$ = $(CH_3)_3C_6H_2·CH_2·CO·NH_2$ (H 563; E I 219). *B.* In geringer Menge bei monatelangem Aufbewahren von 2.4.6-Trimethyl-cycloheptatrien-(x.x.x)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 361) mit bei 0° gesättigtem alkoholisch-wäßrigem Ammoniak (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, *B.* 53, 871).

$\alpha.\alpha$-Dibrom-2.4.6-trimethyl-phenylessigsäure, Mesityldibromessigsäure $C_{11}H_{12}O_2Br_2$ = = $(CH_3)_3C_6H_2·CBr_2·CO_2H$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure und Brom in siedendem Eisessig (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, *B.* 53, 871). Beim Erwärmen von 2.4.6-Trimethyl-cycloheptatrien-(x.x.x)-carbonsäure-(1) (S. 361) mit überschüssigem Brom in Eisessig (B., SCH.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 249,5°. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge geringe Mengen 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure.

30. ***2.4.5-Trimethyl-phenylessigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2$, Formel IX (H 563; E I 219). *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* 40, 304; *C.* 1929 I, 872). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 118—120°. — Bei der Destillation des Natriumsalzes mit Natriumacetat bei 400° entsteht Durol.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2·CH_2·CO_2·C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von α-Chlor-2.4.5-trimethyl-phenylessigsäure-chlorid mit amalgamiertem Zink und Alkohol (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* 40, 304; *C.* 1929 I, 872). — Kp_{11}: 141—142°. D_4^{20}: 1,006. n_D^{20}: 1,507.

α-Chlor-2.4.5-trimethyl-phenylessigsäure-chlorid $C_{11}H_{12}OCl_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2·CHCl·COCl$. *B.* Durch Behandeln von 2.4.5-Trimethyl-mandelsäure mit Phosphorpentachlorid (HOLMBERG, *Svensk kem. Tidskr.* 40, 304; *C.* 1929 I, 872). — Krystalle. F: 38—40°. $Kp_{0,8}$: 120—124°. — Liefert beim Erwärmen mit amalgamiertem Zink und Alkohol 2.4.5-Trimethyl-phenylessigsäure-äthylester.

6. Carbonsäuren $C_{12}H_{16}O_2$.

1. ***5-Phenyl-pentan-carbonsäure-(1), ε-Phenyl-n-capronsäure*** $C_{12}H_{16}O_2$ = $C_6H_5·[CH_2]_5·CO_2H$ (E I 219). *B.* Durch Erhitzen von δ-Benzyl-lävulinsäure mit Hydrazinhydrat und Natriumäthylat auf 180° (STAUDINGER, MÜLLER, *B.* 56, 714). — F: 22—24°; Kp_{12}: 186° (ST., M.). — Wird im Organismus des Hundes bei subcutaner Injektion zu 88% in Phenylessigsäure übergeführt und im Harn als Phenacetursäure ausgeschieden (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 190, 195).

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl$ = $C_6H_5·[CH_2]_5·COCl$ (E I 220). *B.* Beim Kochen von ε-Phenyl-n-capronsäure mit Thionylchlorid in Benzol (STAUDINGER, MÜLLER, *B.* 56, 714). — Kp_{11}: 151—152°.

2. ***1-Phenyl-pentan-carbonsäure-(1), α-Phenyl-n-capronsäure, Butyl-phenyl-essigsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$.

Amid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Umsetzung von Benzylcyanid mit Natriumamid und Butylhalogenid und Hydrolyse des entstandenen Nitrils mit 85%iger Schwefelsäure oder mit alkoh. Kalilauge (LÉVY, JULLIEN, *Bl.* [4] 45, 942, 948). — F: 96°. — Liefert bei der Einw. von 4 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther 4-Phenyl-octanon-(3).

3. ***2-Phenyl-pentan-carbonsäure-(1), β-Phenyl-n-capronsäure, β-Propyl-hydrozimtsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von höherschmelzender β-Propyl-zimtsäure mit Natriumamalgam (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 912). — Kp_{20}: 187—189°. — Wird vom Organismus des Hundes nach subcutaner Injektion zu ca. 45% unverändert ausgeschieden.

[β-Phenyl-n-caproyl]-glycin $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von β-Phenyl-n-capronsäure mit Phosphortrichlorid und Umsetzung des entstandenen Chlorids mit Glycin in alkal. Lösung (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 913). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 131°.

4. ***2-Benzyl-butan-carbonsäure-(1), β-Äthyl-γ-phenyl-buttersäure, β-Benzyl-n-valeriansäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 565). *B.* Beim Erhitzen des Nitrils mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° (v. BRAUN, *A.* **451**, 51). — Kp_{13}: 174—175°.

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot COCl$. Kp_{13}: 146° (v. BRAUN, *A.* **451**, 51). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff zuerst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur 3-Äthyl-tetralon-(1) (E II 7, 305).

Nitril $C_{12}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Bei mehrmaligem Kochen von β-Äthyl-γ-phenyl-propylbromid mit Kaliumcyanid-Lösung (v. BRAUN, *A.* **451**, 51). — Kp_{13}: 142—143°.

5. ***2-Methyl-3-phenyl-butan-carbonsäure-(1), β-Methyl-γ-phenyl-n-valeriansäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Nitrils mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° (v. BRAUN, *A.* **451**, 48). — Kp_{13}: 175°.

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_5 (v. BRAUN, *A.* **451**, 49). — Kp_{13}: 134°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 3.4-Dimethyl-tetralon-(1) (E II 7, 305).

Nitril $C_{12}H_{15}N = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Bei längerem Kochen von β-Methyl-γ-phenyl-butylbromid mit Kaliumcyanid-Lösung (v. BRAUN, *A.* **451**, 48). — Nicht ganz rein erhalten. Kp_{15}: 148—149°.

6. ***3-Methyl-1-phenyl-butan-carbonsäure-(1), γ-Methyl-α-phenyl-n-valeriansäure, α-Phenyl-isocapronsäure, Isobutyl-phenyl-essigsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 220). *B.* Neben dem Amid bei der Hydrolyse von Isobutyl-phenyl-acetonitril (E I 220) mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 271). — Kp_{30}: 178—180°.

Amid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 80—82° (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 271). Kp_{15}: 195—196° (R., A.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (R., A.). — Liefert mit 4 Mol Propylmagnesiumbromid in Äther 2-Methyl-4-phenyl-octanon-(5) (LÉVY, JULLIEN, *Bl.* [4] **45**, 949).

7. ***3-Phenyl-pentan-carbonsäure-(3), α-Äthyl-α-phenyl-buttersäure, Diäthyl-phenyl-essigsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$.

Diäthyl-phenyl-acetamid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 221). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol β-Äthyl-β-phenyl-butylalkohol und wenig β-Äthyl-β-phenyl-butylamin (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1426; *A. ch.* [10] **2**, 18). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in kalter ätherischer Lösung entwickelt sich Äthan (RAMART, LACLÔTRE, ANAGNOSTOPOULOS, *C. r.* **185**, 283). Bei der Umsetzung mit 3 Mol Phenylmagnesiumbromid, zuletzt in siedendem Toluol, erhält man Diäthyl-phenyl-acetonitril (R., L., A.). — Wirkt bei Verabreichung an Hunde hypnotisch und ziemlich stark giftig (LUMIÈRE, PERRIN, *C. r.* **183**, 617).

Diäthyl-phenyl-acetonitril, α.α-Diäthyl-benzylcyanid $C_{12}H_{15}N = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CN$ (E I 221). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol sehr wenig β-Äthyl-β-phenyl-butylamin; der größte Teil wird in 3-Phenyl-pentan und Natriumcyanid gespalten (BLONDEAU, *C. r.* **174**, 1426; *A. ch.* [10] **2**, 39).

8. ***3-p-Tolyl-butan-carbonsäure-(1), γ-p-Tolyl-n-valeriansäure, γ-Methyl-γ-p-tolyl-buttersäure*** $C_{12}H_{16}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 221; vgl. H 565). *B.* Durch Hydrierung von γ-Methyl-γ-p-tolyl-vinylessigsäure in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid und Tierkohle (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1431) oder in Gegenwart von Nickel (RUPE, SCHÜTZ, *Helv.* 9, 995) in neutraler wäßriger Lösung. — Kp_{15}: 178—180° (M., ST.).

Äthylester $C_{14}H_{20}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von γ-p-Tolyl-n-valeriansäure (RUPE, SCHÜTZ, *Helv.* 9, 996). — Öl von angenehmem Geruch. Kp_9: 142—143°.

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus γ-p-Tolyl-n-valeriansäure und Thionylchlorid in Benzol (RUPE, SCHÜTZ, *Helv.* 9, 996; vgl. a. MAYER, STAMM, *B.* 56, 1427, 1431). — Kp_9: 134—135° (R., SCH.). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Petroläther oder Schwefelkohlenstoff anfangs in der Kälte, dann auf dem Wasserbad 4.7-Dimethyl-tetralon-(1) (E II 7, 306) (M., ST.; R., SCH.).

9. ***2-Methyl-3-p-tolyl-propan-carbonsäure-(1), γ-p-Tolyl-isovaleriansäure, β-Methyl-γ-p-tolyl-buttersäure*** $C_{12}H_{16}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1430). — Kp_{15}: 180—181°.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Methyl-β-p-toluyl-propionsäure durch Veresterung und nachfolgende Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1430). — Kp_{14}: 149—151°.

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1427, 1430). — Kp_{15}: 141—143°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Petroläther 3.7-Dimethyl-tetralon-(1) (E II 7, 306).

10. ***1-p-Tolyl-butan-carbonsäure-(3), α-Methyl-γ-p-tolyl-buttersäure*** $C_{12}H_{16}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (vgl. H 566). Die Konstitution der von WILLGERODT, HAMBRECHT (*J. pr.* [2] 81, 82; H 566) so formulierten Verbindung ist fraglich (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1425). — *B.* α-Methyl-γ-p-tolyl-buttersäure entsteht durch Veresterung von α-Methyl-β-p-toluyl-propionsäure, nachfolgende Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure und Verseifung des erhaltenen Esters (M., ST., *B.* 56, 1429). — Blättchen (aus Essigester). F: 54—55° (M., ST.), 50° (RUZICKA, EHMANN, *Helv.* 15 [1932], 148). Kp_{18}: 188°; Kp_{13}: 172° (R., E.); Kp_{15}: 183—184° (M., ST.).

Äthylester $C_{14}H_{20}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{14}: 149—151° (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1429).

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1427, 1430). — Kp_{15}: 145—146°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Petroläther 2.7-Dimethyl-tetralon-(1) (E II 7, 306).

Amid $C_{12}H_{17}ON$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (vgl. H 566). F: 150—151° (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1430).

11. ***4-[α.β-Dimethyl-propyl]-benzoesäure, 4-[α.β.β-Trimethyl-äthyl]-benzoesäure*** $C_{12}H_{16}O_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Nitril durch 16-stdg. Erwärmen mit 20%iger Natronlauge (GLATTFELD, HOPKINS, THURBER, *Am. Soc.* 49, 1041). — F: 77—78°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 4-[α.β-Dimethyl-propyl]-benzoesäure und Phosphorpentachlorid (GLATTFELD, HOPKINS, THURBER, *Am. Soc.* 49, 1041). — Kp_2: 118—120°.

Nitril $C_{12}H_{15}N$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 4-[α.β-Dimethyl-propyl]-anilin und Kupfer(I)-cyanid-Lösung bei 70° (GLATTFELD, HOPKINS, THURBER, *Am. Soc.* 49, 1041). — Nicht rein erhalten. Gelbes Öl. Kp_8: 125—126°.

12. ***3-[4-Äthyl-phenyl]-propan-carbonsäure-(1), γ-[4-Äthyl-phenyl]-buttersäure*** $C_{12}H_{16}O_2$ = $C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von β-[4-Äthyl-benzoyl]-propionsäure mit amalgamiertem Zink und 30%iger Salzsäure (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* 56, 626). — Blättchen (aus Petroläther). F: 69—70°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 7-Äthyl-tetralon-(1).

13. ***β-[4-Isopropyl-phenyl]-propionsäure, 4-Isopropyl-hydrozimtsäure*** $C_{12}H_{16}O_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 566; E I 222). *B.* Neben γ-[4-Isopropyl-phenyl]-propylalkohol beim Erhitzen von 4-Isopropyl-zimtsäure-äthylester mit Natrium in Alkohol auf 120° (RUZICKA, STOLL, *Helv.* 5, 934).

Nitril $C_{12}H_{15}N$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 4-Isopropyl-β-phenäthylbromid mit Kaliumcyanid in alkoholisch-wäßriger Lösung (v. BRAUN, WIRZ, *B.* 60, 108). — Kp_{17}: 150°.

14. ***3-[3.4-Dimethyl-phenyl]-propan-carbonsäure-(1), γ-[3.4-Dimethyl-phenyl]-buttersäure,*** γ-o-Xylyl-buttersäure $C_{12}H_{16}O_2$, Formel I. *B.* Durch Reduktion von β-[3.4-Dimethyl-benzoyl]-propionsäure mit amalgamiertem Zink und 30%iger Salzsäure (Krollpfeiffer, Schäfer, *B.* **56**, 620, 624; vgl. Barnett, Sanders, *Soc.* **1933**, 436). — F: 53° (B., S.). — Über Cyclisierung durch konz. Schwefelsäure vgl. K., Sch.; B., S.

15. ***3-[2.4-Dimethyl-phenyl]-propan-carbonsäure-(1), γ-[2.4-Dimethyl-phenyl]-buttersäure,*** γ-m-Xylyl-buttersäure $C_{12}H_{16}O_2$, Formel II (H 567). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Krollpfeiffer, Schäfer, *B.* **56**, 624, 627). — F: 78—79° (Heilbron, Wilkinson, *Soc.* **1930**, 2539), 79° (Barnett, Sanders, *Soc.* **1933**, 436). Mit Wasserdampf flüchtig (K., Sch.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad γ-[5-Sulfo-2.4-dimethyl-phenyl]-buttersäure und geringe Mengen 5.7-Dimethyl-tetralon-(1) (K., Sch.).

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl = (CH_3)_2C_6H_3\cdot[CH_2]_3\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Phosphorpentachlorid (Krollpfeiffer, Schäfer, *B.* **56**, 627). — Kp_9: 136—138° (Heilbron, Wilkinson, *Soc.* **1930**, 2539). — Liefert beim Erhitzen auf 150° im Vakuum oder schneller beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Petroläther 5.7-Dimethyl-tetralon-(1) (K., Sch.).

I. CH_3 / $CH_3\cdot\langle\;\rangle\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$ II. CH_3 / $CH_3\cdot\langle\;\rangle\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$ III. CH_3 / $\langle\;\rangle\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $CH(CH_3)_2$

16. ***2-Methyl-5-isopropyl-phenylessigsäure, Carvacrylessigsäure*** $C_{12}H_{16}O_2$, Formel III.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Carvon mit Bromessigsäure-äthylester und Zinkspänen und Destillation des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (Wallach, *A.* **314** [1901], 162; Ruzicka, Seidel, *Helv.* **5**, 371). — Nicht ganz rein erhalten. Kp_{15}: ca. 155° (W.); Kp_{12}: ca. 145° (Ruz., S.). — Beim Kochen mit Braunstein in verd. Schwefelsäure entsteht Trimellitsäure (Ruzicka, Rudolph, *Helv.* **10**, 919). Liefert beim Erhitzen mit Natrium und absol. Alkohol auf ca. 130° 2-Methyl-5-isopropyl-β-phenäthylalkohol (Ruz., S.).

17. ***Di-Δ²-cyclopentenyl-essigsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = \left[\begin{matrix} HC:CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\right]_2 CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Di-Δ²-cyclopentenyl-malonsäure über den Schmelzpunkt (Perkins, Cruz, *Am. Soc.* **49**, 521; v. Braun, Münch, *A.* **455**, 64). — Kp_{20}: 185—187° (P., C.); Kp_{11}: 168—170° (v. B., M.).

7. Carbonsäuren $C_{13}H_{18}O_2$.

1. ***6-Phenyl-hexan-carbonsäure-(1), ζ-Phenyl-önanthsäure, ζ-Phenyl-n-heptylsäure*** $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$ (E I 222). *B.* Durch Verseifen des aus [ε-Brom-n-amyl]-benzol (E I **5**, 208) und Natrium-malonester hergestellten [ε-Phenyl-n-amyl]-malonesters und Erhitzen der entstandenen Säure (Staudinger, Müller, *B.* **56**, 714). — Erstarrt in der Kälte krystallinisch.

Chlorid $C_{13}H_{17}OCl = C_6H_5\cdot[CH_2]_6\cdot COCl$. *B.* Beim Kochen von ζ-Phenyl-önanthsäure mit Thionylchlorid in Benzol (Staudinger, Müller, *B.* **56**, 714). — Kp_{11}: 166—168°.

2. ***1-Phenyl-hexan-carbonsäure-(2), Butyl-benzyl-essigsäure*** $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$.

Butyl-benzyl-acetamid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyl-benzyl-acetonitril beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge (Ramart, *C. r.* **182**, 1227). — Nadeln (aus Ligroin). F: 100—101°.

Butyl-benzyl-acetonitril $C_{13}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von n-Valeronitril mit Natriumamid in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad, und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzylchlorid (Ramart, *C. r.* **182**, 1227). — Flüssig. Kp_{20}: 157—159°.

3. ***3-Benzyl-pentan-carbonsäure-(3), Diäthyl-benzyl-essigsäure*** $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$ (E I 222). Vgl. noch Haller, Bauer, *A. ch.* [9] **16**, 352.

Chlorid $C_{13}H_{17}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot COCl$ (E I 223). Vgl. noch Haller, Bauer, *A. ch.* [9] **16**, 352.

Amid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 223). *B.* Durch Verseifung des Nitrils mit alkoh. Kalilauge (I. G. Farbenind., D.R.P. 473329; *Frdl.* **16**, 285). Zur Bildung aus ω.ω-Diäthyl-ω-benzyl-acetophenon und Natriumamid vgl. noch Haller, Bauer, *A. ch.* [9] **16**, 351.

Nitril $C_{13}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von Diäthylacetonitril mit Natriumamid in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad, und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzylchlorid (RAMART, *C. r.* **182**, 1227). Durch Einw. von Benzylbromid auf die Kaliumverbindung des Diäthylacetonitrils in Äther (I. G. Farbenind., D.R.P. 473329; *Frdl.* **16**, 285). — Kp_{35}: 175° (R.); Kp_1: 120—122° (I. G. Farbenind.).

4. ***2-Methyl-3-phenyl-pentan-carbonsäure-(2), α.α-Dimethyl-β-phenyl-n-valeriansäure, α.α-Dimethyl-β-äthyl-hydrozimtsäure*** $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Amids mit konz. Schwefelsäure und Natriumnitrit-Lösung, zuerst unter Kühlung, dann bei 60°, oder mit Eisessig und Salzsäure im Rohr bei 130° (ALBESCO, *A. ch.* [9] 18, 253). — Krystalle (aus Ligroin). F: 82°. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Amid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-β-äthyl-β-phenyl-propiophenon und Natriumamid in siedendem Xylol, neben anderen Produkten (ALBESCO, *A. ch.* [9] 18, 252). — Kp_{11}: ca. 180°. Löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

5. ***3-[4-Isopropyl-phenyl]-propan-carbonsäure-(1), γ-[4-Isopropyl-phenyl]-buttersäure*** $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1-[γ-Brom-propyl]-4-isopropyl-benzol mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und Verseifen des Nitrils mit alkoh. Kalilauge (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **5**, 934). — Blättchen. F: 31—32°. Kp_{12}: 186°.

Chlorid $C_{13}H_{17}OCl = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot [CH_2]_3\cdot COCl$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Thionylchlorid in Petroläther (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **5**, 935). — Kp_{12}: 156°. — Liefert beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Petroläther 7-Isopropyl-tetralon-(1).

8. Carbonsäuren $C_{14}H_{20}O_2$.

1. ***4-Phenyl-heptan-carbonsäure-(4), Dipropyl-phenyl-essigsäure*** $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2H$.

Dipropyl-phenyl-acetamid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 223). F: 95° (LUMIÈRE, PERRIN, *C. r.* **183**, 618). — Physiologisches Verhalten: L., P.

2. ***3-[2-Methyl-5-isopropyl-phenyl]-propan-carbonsäure-(1), γ-[2-Methyl-5-isopropyl-phenyl]-buttersäure, γ-Carvacryl-buttersäure*** $C_{14}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verseifen von [2-Methyl-5-isopropyl-β-phenäthyl]-malonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Destillieren im Vakuum (RUZICKA, MINGAZZINI, *Helv.* **5**, 713). — Kp_{12}: 195—200°.

CH_3; $\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$; $CH(CH_3)_2$

Chlorid $C_{14}H_{19}OCl = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot COCl$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Thionylchlorid in Benzol (RUZICKA, MINGAZZINI, *Helv.* **5**, 714). — Kp_{12}: ca. 165°. — Liefert beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Petroläther 5-Methyl-8-isopropyl-tetralon-(1).

9. Carbonsäuren $C_{15}H_{22}O_2$.

1. ***8-Phenyl-octan-carbonsäure-(1), ω-Phenyl-pelargonsäure, ω-Phenyl-nonylsäure*** $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot [CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 7-Benzoyl-heptan-carbonsäure-(1)-äthylester mit amalgamiertem Zink in wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Verseifung des Reaktionsprodukts (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* **22**, 194). — Wachsartig. F: 29—30°. Kp_{12}: 215°. — Wird im Organismus des Hundes nach subcutaner Injektion in Benzoesäure übergeführt, die im Harn als Hippursäure ausgeschieden wird.

2. ***1-Phenyl-octan-carbonsäure-(2), n-Hexyl-benzyl-essigsäure*** $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$.

Amid $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf n-Hexyl-benzyl-acetonitril (RAMART, *C. r.* **182**, 1227). — F: 90°.

Nitril $C_{15}H_{21}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Caprylsäurenitril mit Natriumamid in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad, und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzylchlorid (RAMART, *C. r.* **182**, 1227). — Kp_{15}: 170—172°.

3. ***3-Äthyl-4-phenyl-hexan-carbonsäure-(3), α.α-Diäthyl-β-phenyl-n-valeriansäure, α.α.β-Triäthyl-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Amids mit Eisessig und Salzsäure im Rohr (RAMART, ALBESCO, *C. r.* **174**, 1291; A., *A. ch.* [9] 18, 256). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 68—69° (A.).

Amid $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten aus α.α.β-Triäthyl-β-phenyl-propiophenon und Natriumamid in siedendem Xylol (RAMART, ALBESCO, *C. r.* **174**, 1291; A., *A. ch.* [9] 18, 256). — Kp_{11}: ca. 185°.

4. ***1-[2-Methyl-5-isopropyl-phenyl]-butan-carbonsäure-(3), α-Methyl-γ-[2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-buttersäure*** $C_{15}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Methyl-[2-methyl-5-isopropyl-β-phenäthyl]-malonsäure-diäthylester mit Natriumäthylat-Lösung und nachfolgenden Destillieren im Vakuum (RUZICKA, SEIDEL, *Helv.* 5, 373). — Kp_{11}: 200—201°.

CH_3 / $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ / $CH(CH_3)_2$

Chlorid $C_{15}H_{21}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Thionylchlorid in Benzol (RUZICKA, SEIDEL, *Helv.* 5, 373). — Kp_{11}: ca. 165°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Petroläther auf dem Wasserbad 2.5-Dimethyl-8-isopropyl-tetralon-(1).

5. ***Vetivensäure*** $C_{15}H_{22}O_2 = C_{14}H_{21} \cdot CO_2H$ (E I 224). *B.* Beim Kochen der bei 170—250° (0,3 mm) siedenden Anteile des javanischen Vetiveröls mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (RUZICKA, CAPATO, HUYSER, *R.* 47, 375). — Kp_{12}: 200—202°. D_4^{20}: 1,0748. n_D^{20}: 1,5203.

Äthylester $C_{17}H_{26}O_2 = C_{14}H_{21} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Vetivensäure mit Alkohol und Schwefelsäure (RUZICKA, CAPATO, HUYSER, *R.* 47, 376). — Kp_{12}: 167—170°. D_4^{15}: 1,0181. n_D^{15}: 1,5012.

10. Carbonsäuren $C_{16}H_{24}O_2$.

9-Phenyl-nonan-carbonsäure-(1), ω-Phenyl-caprinsäure, ω-Phenyl-decylsäure $C_{16}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_9 \cdot CO_2H$ (E I 224). *B.* Durch Reduktion von ω-Benzoyl-pelargonsäure-äthylester mit amalgamiertem Zink in wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Verseifen des Reaktionsprodukts (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* 22, 194). — Wachsartig. F: 42°. $Kp_{0,4}$: 196°. — Wird bei subcutaner Injektion im Organismus des Hundes in Phenylessigsäure übergeführt und im Harn als Phenacetursäure ausgeschieden.

11. Carbonsäuren $C_{17}H_{28}O_2$.

1. ***2-Isobutenyl-3-[4-methyl-Δ³-tetrahydro-α-phenäthyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_{17}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot C{<}{}^{CH \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CH(CH_3) \cdot HC{<}{}^{CH \cdot CO_2H}_{CH \cdot CH : C(CH_3)_2}$. *B.* Beim Erwärmen von Zingiberen (E II 5, 346) mit Diazoessigester in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf dem Wasserbad und Verseifen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (RUZICKA, VAN VEEN, *A.* 468, 157). — Siedet unter 0,3 mm Druck bei 170—180°. Gibt beim Schütteln mit Natronlauge eine stark schäumende Lösung. — Liefert beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung ein festes Ozonid, bei dessen Zersetzung mit Wasser bei 110° neben anderen Produkten Aceton entsteht.

Äthylester $C_{19}H_{30}O_2 = C_{16}H_{25} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Versuche zur Hydrierung: RUZICKA, VAN VEEN, *A.* 468, 158.

2. ***„γ-Caryophyllencyclopropancarbonsäure"*** $C_{17}H_{26}O_2 = C_{16}H_{25} \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{19}H_{30}O_2 = C_{16}H_{25} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt. — *B.* Aus γ-Caryophyllen (E II 5, 355) und Diazoessigester in Gegenwart von Kupferpulver bei 165° (DEUSSEN, *J. pr.* [2] 117, 282). — Siedet im Hochvakuum bei 115—116°. $[\alpha]_D^{18}$: +38,12° (unverdünnt). — Gibt bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge eine amorphe, gegen Permanganat ungesättigte Säure, die bei der Oxydation mit Permanganat α.α-Dimethyl-bernsteinsäure und andere Produkte liefert. Entfärbt Brom in kaltem Tetrachlorkohlenstoff unter Bromwasserstoffentwicklung. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in Alkohol eine Verbindung $C_{19}H_{32}O_2$ (siedet im Hochvakuum bei 117—118°; $[\alpha]_D^{20}$: +13,4° in Alkohol).

3. ***„Caryophyllencyclopropancarbonsäure" aus Rohcaryophyllen*** $C_{17}H_{26}O_2 = C_{16}H_{25} \cdot CO_2H$. Das Mol.-Gew. wurde in Campher bestimmt. — *B.* Beim Verseifen des Äthylesters mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (GIBSON, *Soc.* 1928, 750). — Krystalle (aus Ligroin, Benzol oder Eisessig). F: 165°. $[\alpha]_{546,1}$: —40° (Alkohol; c = 1). — Beständig gegen Brom in Chloroform.

Äthylester $C_{19}H_{30}O_2 = C_{16}H_{25} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei langsamem Erwärmen von Rohcaryophyllen mit Diazoessigester in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer auf 180—200° (GIBSON, *Soc.* 1928, 750). — Siedet bei 2 mm zwischen 130° und 160°.

12. Carbonsäuren $C_{19}H_{30}O_2$.

Noragathensäure $C_{19}H_{30}O_2$. Struktur des Kohlenstoffskeletts s. in nebenstehender Formel (vgl. RUZICKA, JACOBS, *R.* 57 [1938], 510). — Das von RUZICKA, HOSKING (*A.* **469**, 188) durch Erhitzen von Agathendisäure (Syst. Nr. 983) über den Schmelzpunkt erhaltene, als Noragathensäure bezeichnete Präparat (F: 146° bis 147°; $[\alpha]_D$: +59,3° in Alkohol) ist wahrscheinlich ein Gemisch von Isomeren mit verschiedener Lage der beiden Doppelbindungen; zwei dieser — vermutlich noch nicht reinen — Isomeren (F: 138—139°; $[\alpha]_D^{20}$: +50,6° in Chloroform und F: 107—108°; $[\alpha]_D^{20}$: +60,8° in Chloroform) konnten durch fraktionierte Krystallisation isoliert werden (RUZICKA, BERNOLD, *Helv.* **24** [1941], 1172, 1173). [FRÖLICH]

13. Carbonsäuren $C_{20}H_{32}O_2$.

1. ***Dihydroabietinsäure*** $C_{20}H_{32}O_2 = C_{19}H_{31}\cdot CO_2H$ [1]. Struktur des Kohlenstoffskeletts s. in Formel I. *B.* Eine bei 167—168° schmelzende Dihydroabietinsäure entsteht bei der Hydrierung von Abietinsäure in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol und 5-maligem Umkrystallisieren des bei 145° schmelzenden Rohprodukts (RUZICKA, MEYER, *Helv.* **5**, 331). — Krystalle (aus Methanol oder Aceton). Krystallographisches: WIDMER, *Z. Kr.* **61**, 553. F: 167° bis 168° (R., M.). $[\alpha]_D$: —12° (Alkohol; p = 6) (R., M.). — Liefert beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung ein bei 97—102° (Zers.) schmelzendes Diozonid $C_{20}H_{32}O_8$ (R., M.). Ist gegen alkal. Permanganat-Lösung bei Raumtemperatur beständig (R., M.). Nimmt bei der Titration mit Benzopersäure in Chloroform 1 Atom Sauerstoff auf (R., HUYSER, SEIDEL, *R.* **47**, 369).

I. II.

Ein durch katalytische Hydrierung von Abietinsäure in Gegenwart von Platin in Alkohol gewonnenes, bei ca. 145° schmelzendes Dihydroabietinsäure-Gemisch lieferte bei der Einw. von Chlorwasserstoff-Eisessig bei Zimmertemperatur eine isomere, gegen Permanganat und Brom beständige Carbonsäure [2] $C_{20}H_{32}O_2$ (F: 180°; $[\alpha]_D$: +120,6°) (BALAŠ, *Č.čsl.Lékárn.* 8 [1928], 47; *Chem. Abstr.* **23** [1929], 1645). Bei der Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig auf Dihydroabietinsäure-Gemische bildet sich das bei 130° bis 131° schmelzende Lacton der Formel II [3] (Syst. Nr. 2462) (RUZICKA, MEYER, *Helv.* **5**, 332; RU., Mitarb., *Helv.* **16** [1933], 178; HASSELSTROM, BRENNAN, MCPHERSON, *Am. Soc.* **60** [1938], 1267; H., MCPH., *Am. Soc.* **60**, 2340; FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* **60**, 2621; **61** [1939], 3197; COX, *Am. Soc.* **66** [1944], 865).

III.

Dihydroabietinsäure-methylester $C_{21}H_{34}O_2 = C_{19}H_{31}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz einer bei 159—161° schmelzenden, nach RUZICKA, MEYER (*Helv.* **5**, 331) gewonnenen Dihydroabietinsäure und Methyljodid in siedendem Äther (BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8 [1928], 30, 31; *Chem. Abstr.* **23** [1928], 1645). — Nadeln oder Tafeln (aus Methanol). Monoklin sphenoidisch (NOVÁČEK, *Z. Kr.* **72** [1930], 428). F: 92°. $Kp_{0,1}$: 180°. $D_4^{17,5}$: 1,0314; $n_D^{17,5}$: 1,5169 (unterkühlt). $[\alpha]_D$: —11,8° (Methanol; p = 1).

x-Chlor-dihydroabietinsäure, Abietinsäure-hydrochlorid, „Monochlormonohydroabietinsäure" $C_{20}H_{31}O_2Cl = C_{19}H_{30}Cl\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Abietinsäure-dihydrochlorid (S. 71) mit Methanol (RAO, SIMONSEN, *Indian Forest Rec.* **11**, 211; *Chem. Abstr.* **19**

[1] Über Dihydroabietinsäuren vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] RUZICKA, Mitarb., *Helv.* **21** [1938], 593; **24** [1941], 1389; FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* **60** [1938], 924, 2621; **61** [1939], 1230; HASSELSTROM, MCPHERSON, *Am. Soc.* **61**, 1229; LOMBARD, *C. r.* **209** [1939], 1322; *Bl.* [5] **9** [1942], 833; **11** [1944], 98, 526; *C.* **1943 II**, 910; COX, *Am. Soc.* **66** [1944], 865.

[2] Oder Lacton? (BEILSTEIN-Redaktion).

[3] **Für dieses Lacton hat nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] neuerdings BARTON (*Chem. and Ind.* 1948, 638) die obenstehende Formel III aufgestellt.**

[1925], 2387; vgl. LEVY, *B.* 64 [1931], 2441, 2443) oder mit Eisessig (L.). — Krystalle (aus Essigester). F: 192—195° (L.), 197° (R., S.). — Liefert beim Kochen mit Silberoxyd in 50%igem Methanol „Oxyabietinsäure" $C_{20}H_{32}O_3$ (Syst. Nr. 1077) (L.).

x-Dibrom-dihydroabietinsäure, „Abietinsäuredibromid" $C_{20}H_{30}O_2Br_2 = C_{19}H_{29}Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Eine als Abietinsäuredibromid angesehene Verbindung entsteht bei der Einw. von Brom auf Lävopimarsäure (S. 432) in kaltem Schwefelkohlenstoff (BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8 [1928], 7; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1644). — Nadeln. F: 108°. Ziemlich schwer löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff. — Zersetzt sich leicht.

Ein Präparat von ähnlichen Eigenschaften [F: 107—110° (Zers.)] erhielt VIRTANEN (*A.* 424, 195) bei analoger Behandlung des als Pinabietinsäure bezeichneten Säuregemisches aus Tallöl.

2. ***Dihydrolävopimarsäure*** $C_{20}H_{32}O_2 = C_{19}H_{31} \cdot CO_2H$ [1]). Struktur des Kohlenstoffskeletts s. in Formel I auf S. 374. — *B.* Durch Hydrierung von Lävopimarsäure in Gegenwart von kolloidalem Platin in Essigester (RUZICKA, BALAŠ, VILIM, *Helv.* 7, 467). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142—144°. $[\alpha]_D^{24}$: +24° (Alkohol; p = 1). — Beständig gegen Permanganat und Brom.

Dihydrolävopimarsäure-methylester $C_{21}H_{34}O_2 = C_{19}H_{31} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus einer Dihydrolävopimarsäure vom Schmelzpunkt 135—136° durch Erwärmen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther (BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8 [1928], 30; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1645; vgl. RUZICKA, BACON, *Helv.* 20 [1937], 1549). — Nadeln (aus Methanol). F: 88° (BAL.). D_4^{111}: 0,9593; D_4^{102}: 0,9645; n_D^{102}: 1,4841 (R., BAC.). $[\alpha]_D$: +30,8° (Methanol; p = 1) (BAL.).

3. ***1.7.12-Trimethyl-7-äthyl-1.2.3.4.5.6.7.9.10.11.12.13-dodekahydrophenanthren-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 243—245°, Dihydrodextropimarsäure*** [2]) $C_{20}H_{32}O_2$, Formel IV auf S. 376. Zur Konstitution vgl. HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 2081. — *B.* Bei der Hydrierung von Dextropimarsäure in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (TSCHUGAJEW, TEEARU, *B.* 46 [1913], 1773), in Eisessig bei ca. 70° (RUZICKA, BALAŠ, *Helv.* 6, 687) oder ohne Lösungsmittel bei 220—235° und 40—50 Atm. Druck (RUZICKA, HUYSER, SEIDEL, *R.* 47, 363, 365), ferner in Gegenwart von Platinoxyd in Essigester bei 15° (RU., HUY., SEI., *R.* 47, 364, 365) oder von Palladium-Kohle in absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck (HA., SA., *Am. Soc.* 70 [1948], 2084). — Krystalle (aus Essigester). Rhombisch (WIDMER, *Helv.* 6, 688; *Z. Kr.* 61, 551; AMINOW, *Ark. Kemi* 6 [1917], Nr. 19). F: 243—245° (HA., SA.). 100 g Methanol lösen bei 25° 0,478 g (TSCH., TEE.). $[\alpha]_D$: +14,5° (Alkohol; p = 0,5) (RU., B.); $[\alpha]_D^{20}$: +19,4° (absol. Alkohol; c = 0,6) (TSCH., TEE.). Rotationsdispersion in Alkohol: TSCH., TEE. — Ammoniumsalz. Nadeln. Schwer löslich (TSCH., TEE.). — Natriumsalz $NaC_{20}H_{31}O_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). $[\alpha]_D^{20}$: +5,5° (absol. Methanol; c = 3,6) (TSCH., TEE.). Rotationsdispersion: TSCH., TEE. — Kupfersalz. Blaugrünes Krystallpulver (TSCH., TEE.). — Salz des Di-d-amylamins $C_{10}H_{23}N + C_{20}H_{32}O_2$. F: 120° (BALAŠ, HAZUKOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1 [1929], 407). $[\alpha]_D$: +16,2° (Chloroform; p = 0,8).

x-Chlor-dihydrodextropimarsäure, Dextropimarsäure-hydrochlorid $C_{20}H_{31}O_2Cl = C_{19}H_{30}Cl \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in 3 isomeren Formen beim Sättigen einer Lösung von Dextropimarsäure in hochkonzentrierter Essigsäure mit trockenem Chlorwasserstoff und 11-tägigem Aufbewahren des Reaktionsgemisches im Dunkeln (RUZICKA, BALAŠ, *A.* 460, 208; B., *Č. čsl. Lékárn.* 7, 330, 331; *C.* 1929 I, 2531).

a) Dextropimarsäure-hydrochlorid vom Schmelzpunkt 125°. Prismen. F: 125° (Zers.) (R., B.; B.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton (R., B.). $[\alpha]_D$: —20,5° (Alkohol; c = 1) (R., B.; B.).

b) Dextropimarsäure-hydrochlorid vom Schmelzpunkt 184°. Prismen. Monoklin prismatisch (ULRICH, *A.* 460, 210). F: 184° (Zers.) (R., B.; B.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton (R., B.). $[\alpha]_D$: +47,4° (Alkohol; c = 1) (B.). — Ist an der Luft und beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge beständig; spaltet beim Erhitzen mit Chinolin Chlorwasserstoff ab unter Rückbildung von Dextropimarsäure (B., *Č. čsl. Lékárn.* 7, 330, 331; *C.* 1929 I, 2531).

c) Dextropimarsäure-hydrochlorid vom Schmelzpunkt 232°. Tetraeder. F: 232° (Zers.) (R., B.; B.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton (R., B.). $[\alpha]_D$: +13,6° (Alkohol; c = 1) (R., B.; B.).

---

[1]) Über Dihydrolävopimarsäuren vgl. a. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 55 [1933], 3682; RUZICKA, BACON, *Helv.* 20 [1937], 1548; FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* 61 [1939], 3198.

[2]) Über die stereoisomere Dihydroisodextropimarsäure (F: 173—175°) vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 2084.

4. ***Dihydrosandaracopimarsäure*** $C_{20}H_{32}O_2 = C_{19}H_{31}\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Hydrierung von Sandaracopimarsäure (S. 435) in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig unter Druck (BALAŠ, BRZÁK, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 354; *C.* **1929** II, 1289). — Tafeln (aus Äther). Rhombisch bisphenoidisch (NOVÁČEK, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 356; *Z. Kr.* **72** [1930], 426). F: 180°. $[\alpha]_D$: +23,9° (Alkohol; p = 0,4).

IV. V.

5. ***Ätiocholansäure*** $C_{20}H_{32}O_2$, Formel V ($R = CO_2H$), s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

14. Carbonsäuren $C_{22}H_{36}O_2$.

Bisnorcholansäure $C_{22}H_{36}O_2$, Formel V [$R = CH(CH_3)\cdot CO_2H$], s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

15. Carbonsäuren $C_{23}H_{38}O_2$.

1. ***Norcholansäure*** $C_{23}H_{38}O_2$, Formel V [$R = CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$], s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

2. ***Desoxybrenzlithobiliansäure und Desoxybrenzisolithobiliansäure*** $C_{23}H_{38}O_2$, Formel VI, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

VI.

16. Carbonsäuren $C_{24}H_{40}O_2$.

1. ***9-Phenyl-heptadecan-carbonsäure-(1), 10-Phenyl-octadecansäure, ι-Phenyl-stearinsäure*** $C_{24}H_{40}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht im Gemisch mit ϑ-Phenyl-stearinsäure bei der Kondensation von Ölsäure (MARCUSSON, *Z. ang. Ch.* **33**, 234; NICOLET, DE MILT, *Am. Soc.* **49**, 1104; SCHMIDT, *Am. Soc.* **52** [1930], 1172; vgl. HARMON, MARVEL, *Am. Soc.* **54** [1932], 2516, 2526) oder Elaidinsäure (MARC.) mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Aus 9-Phenyl-heptadecan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester durch Verseifen mit alkoh. Natronlauge und Erhitzen der erhaltenen Säure auf 190° (H., MARVEL, *Am. Soc.* **54**, 2523). — F: 40—41,5°; $Kp_{0,09}$: 199—205°; D_{25}^{25}: 0,9338; n_D^{20}: 1,4894 (H., MARVEL).

4-Brom-phenacylester $C_{32}H_{45}O_3Br = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 71—72° (HARMON, MARVEL, *Am. Soc.* **54** [1932], 2526).

2. ***8-Phenyl-heptadecan-carbonsäure-(1), 9-Phenyl-octadecansäure, ϑ-Phenyl-stearinsäure*** $C_{24}H_{40}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(C_6H_5)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus 8-Phenyl-heptadecan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester durch Verseifen mit alkoh. Natronlauge und Erhitzen der erhaltenen Säure auf 190° (HARMON, MARVEL, *Am. Soc.* **54** [1932], 2523). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — F: 36,5—38°. $Kp_{0,09}$: 200—204°. D_{25}^{25}: 0,9340. n_D^{20}: 1,4891.

4-Brom-phenacylester $C_{32}H_{45}O_3Br = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(C_6H_5)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 83,5—84,5° (HARMON, MARVEL, *Am. Soc.* **54** [1932], 2526).

3. ***Cholansäuren*** $C_{24}H_{40}O_2$, Formel VII, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

VII.

17. Carbonsäuren $C_{28}H_{48}O_2$.

12 (oder 13) - Phenyl - heneikosan - carbonsäure - (1), μ (oder ν) - Phenylbehensäure $C_{28}H_{48}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(C_6H_5) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$. Vgl. darüber MARCUSSON, *Z. ang. Ch.* **33**, 234. [AMMERLAHN]

5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_9H_8O_2$.

1. *β-Phenyl-acrylsäuren, Zimtsäuren* $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

a) *trans-Zimtsäure, gewöhnliche Zimtsäure* $C_9H_8O_2 =$ $C_6H_5 \cdot CH$ / $HC \cdot CO_2H$ (H 573; E I 224). Die von Zimtsäure abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert.

(Schema: Benzolring mit Positionen 1–6, $\cdot \overset{\beta}{C}H : \overset{\alpha}{C}H \cdot CO_2H$)

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Zimtsäure findet sich in dem bei der Gewinnung des äther. Öls von Phebalium nudum Hook erhaltenen wäßrigen Destillat (RADCLIFFE, SHORT, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 324 T; *C.* **1929** I, 1276). In Form von Estern im Manukaöl (aus den Blättern und Zweigen von Leptospermum scoparium Forst.) (SHORT, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 97 T; *C.* **1926** II, 2123). Vgl. a. Vorkommen des Methylesters (S. **384**), des Äthylesters (S. **385**) und das d-Citronellylesters (S. 387).

B. Zur Theorie der Perkinschen Zimtsäuresynthese (H **7**, 190; E I **9**, 224) vgl. KALNIN, *Helv.* **11**, 977, 1002; JOHNSON in *Organic Reactions* Bd. I [New York 1942], S. 210. Bei der Bildung aus Benzaldehyd und Acetanhydrid (H **9**, 574) lassen sich die Alkaliacetate durch Alkalisalze schwacher anorganischer Säuren oder durch nicht zu schwache tertiäre Basen

Tabelle 1. Ausbeuten an Zimtsäure beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetanhydrid und verschiedenen Zusätzen.

Zusatz	Ausbeute %	Zusatz	Ausbeute %
Natriumacetat [1]	39,3	Kaliumsulfit [1]	32
Natriumacetat [2]	47	Kaliumsulfid [1]	8,4
Kaliumacetat [1]	72,5	Kaliumcyanid [1]	0
Lithiumacetat [2]	9	Kaliumjodid [1]	0
Natriumacetat + Pyridin [3]	85	Triäthylamin [1]	29,3
Kaliumcarbonat [1]	58,9	Diäthylbenzylamin [1]	6,9
Natriumcarbonat [1]	40,2	Benzylpiperidin [1]	8,8
Trinatriumphosphat [1]	36,4	Pyridin [1]	1,1
Trikaliumphosphat [1]	20,4	Chinolin [1]	Spuren

[1]) KALNIN, *Helv.* **11**, 982, 998. — [2]) ROJAHN, SCHULTEN, *B.* **59**, 500. — [3]) BACHARACH, BROGAN, *Am. Soc.* **50**, 3333.

ersetzen (K., *Helv.* **11**, 982, 986, 998); Ausbeuten an Zimtsäure beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetanhydrid in Gegenwart verschiedener Zusätze s. in Tabelle 1. Bei der Bildung des Äthylesters durch Umsetzung von Benzaldehyd mit Essigester und Natrium (H 574; E I 225) oder Kalium entsteht auch freie Zimtsäure in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen (SCHEIBLER, FRIESE, *A.* **445**, 144, 151, 153, 155); Mechanismus der Bildung von Zimtsäureäthylester aus Benzaldehyd und Essigester in Gegenwart von Natrium oder Kalium: SCH., F., *A.* **445**, 146. Zimtsäure entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Malonsäure (vgl. H 574; E I 225) in Gegenwart von Pyridin (FLORENCE, *Bl.* [4] **41**, 444) oder von Pyridin und wenig Piperidin (DUTT, *J. indian chem. Soc.* **1**, 299; *C.* **1925** II, 1853).

Zimtsäure entsteht aus Zimtaldehyd: beim Behandeln mit wasserfreiem, fein gepulvertem Kaliumhydroxyd in Benzol bei höchstens 40—50°, neben Zimtalkohol und großen Mengen harziger Produkte (PAULY, SCHMIDT, BÖHME, *B.* **57**, 1330), bei längerer Einw. von Aluminiumäthylat in absol. Äther auf dem Wasserbad, neben Zimtalkohol und anderen Produkten (ENDOH, *R.* **44**, 871), bei der Einw. von Bact. xylinum in physiologischer Kochsalz-Lösung in Gegenwart von Calciumcarbonat unter anaeroben Bedingungen bei 35—37°, neben Zimtalkohol (MOLINARI,

Bio. Z. **216**, 213). Kupfer(II)-cinnamat entsteht bei der Einw. von in Pyridin gelöstem Zimtaldehyd auf Kupfer unter Luftzutritt (MOHLER, *Helv.* 8, 755, 756). Geringe Mengen Zimtsäure bilden sich neben anderen Produkten beim Überleiten von β-Zimtaldoxim über Kupfer in Wasserstoff-Atmosphäre bei 200° (YAMAGUCHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 37; *C.* **1926** I, 3538).

Zimtsäure bildet sich beim Erwärmen von α-Brom-hydrozimtsäure-amid oder α-Brom-hydrozimtsäure-nitril mit wäßr. Natronlauge (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 2338). Aus Zimtsäuredibromid beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder 90%iger Essigsäure (VAN DUIN, *R.* **45**, 347) und beim Kochen mit Dimethylanilin in Benzol, neben anderen Produkten (AYYAR, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **6**, 85; *C.* **1923** III, 1012). Bei mehrtägiger Einw. von Isopropylalkohol oder tert.-Butylalkohol auf β-Chlor-α-jod-hydrozimtsäure in Gegenwart von Calciumcarbonat (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* **50**, 2255). Bei der Ultraviolett-Bestrahlung von fester α-Truxillsäure sowie — neben geringeren Mengen cis-Zimtsäure — bei der Ultraviolett-Bestrahlung von α-Truxillsäure in Benzol oder von α-truxillsaurem Natrium in Wasser (STOBBE, LEHFELDT, *B.* **58**, 2418—2420). Zur Bildung aus α-Truxillsäure durch trockene Destillation (H 575) vgl. STOBBE, ZSCHOCH, *B.* **56**, 676.

Aus dem in Taxus baccata L. vorkommenden Alkaloid Taxin beim Erhitzen unter vermindertem Druck (WINTERSTEIN, GUYER, *H.* **128**, 182) und bei der Einw. von verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur (WI., IATRIDES, *H.* **117**, 254; WI., G., *H.* **128**, 197) oder von siedender alkoholischer Natronlauge (KONDO, TAKAHASHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 524, S. 2; *C.* **1926** I, 1204).

Darst. Man erhitzt ein Gemisch aus 20 g frisch destilliertem Benzaldehyd, 30 g frisch destilliertem Acetanhydrid, 10 g wasserfreiem Natriumacetat und 8 Tropfen Pyridin 8 Stdn. unter Rückfluß, versetzt mit 1200 cm³ Wasser, entfernt unveränderten Benzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf und säuert mit konz. Salzsäure an; Ausbeute 85% der Theorie (BACHARACH, BROGAN, *Am. Soc.* **50**, 3333). Zur technischen Darstellung durch Oxydation von Benzylidenaceton mit Natriumhypochlorit-Lösung (H 575) vgl. BURGER, *Riechstoffind.* **4**, 25; *C.* **1929** I, 2233. — Aus Coca-Nebenalkaloiden hergestellte käufliche Präparate können β-Truxinsäure enthalten (DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* **23** [1914/15], 1256; *C.* **1922** I, 1023; *B.* **56**, 820).

Physikalische Eigenschaften.

Röntgenogramm: BECKER, JANCKE, *Ph. Ch.* **99**, 261. Dimensionen der Elementarzelle: a = 11,65, b = 14,10, c = 4,26 Å; β = 98,6°, n = 4 (B., J.). Darstellung der nadelförmigen Modifikation (sog. β-trans-Zimtsäure; vgl. H 575 Z. 5 v. u.): DE JONG, *Versl. Akad. Amsterdam* **24**, 569; *C.* **1922** I, 1291; *B.* **55**, 469 [1]). Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 469, 481; *Ph. Ch.* **102**, 330. Kryoskopische Konstante: 10,0 (für 1 Mol in 1 kg Lösungsmittel) (FALCIOLA, *G.* **52** I, 178). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1040,6 kcal/Mol (LANDRIEU, BAYLOCQ, JOHNSON, *Bl.* [4] **45**, 48). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: GHOSH, BISVAS, *Z. El. Ch.* **30**, 101, 102; in alkoh. Lösung: LEY, *Ph. Ch.* **94**, 416; LEY, RINKE, *B.* **56**, 773; STOBBE, *B.* **58**, 2860; CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10** [1928], 634. Fluorescenz bei Ultraviolett-Bestrahlung: VORLÄNDER, DAEHN, *B.* **62**, 548.

Löslichkeit in Wasser bei 20°: 0,38—0,40 g/l (POSNER, SCHREIBER, *B.* **57**, 1131); bei 25°: 0,494 g/l (LARSSON, *Ph. Ch.* **127**, 244). Löslichkeit in wäßr. Lösungen von Natriumacetat: LA., *Ph. Ch.* **127**, 244; von Natriumfumarat: LA., *Z. anorg. Ch.* **155**, 253. 50 cm³ Benzol lösen 0,65 g (STOBBE, LEHFELDT, *B.* **58**, 2420 Anm.). Bei 10,5° lösen 10 cm³ Petroläther (Kp: 30—40°) 0,0025 g, 10 cm³ Petroläther (Kp: 60—70°) 0,0048 g (STO., STEINBERGER, *B.* **55**, 2239). Zimtsäure ist leicht löslich in Tetrachloräthylen (WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29** [1927], Nr. 23, S. 6). Löslichkeit in Alkohol und Chinolin und in äquimolekularen Gemischen beider: PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* **43**, 1755. Löslichkeit in fetten Ölen: VERKADE, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **52**, 279; *C.* **1921** I, 183, 303. Zimtsäure ist schwer löslich in flüssigem Schwefeldioxyd und in flüssigem Ammoniak; die Lösung in flüssigem Ammoniak ist gelb (DE CARLI, *G.* **57**, 351). — Verteilung zwischen Wasser und Chloroform und zwischen Wasser und Toluol: SMITH, WHITE, *J. phys. Chem.* **33**, 1959, 1971; zwischen Wasser und Xylol: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 221; zwischen Wasser und Olivenöl: VERKADE, SÖHNGEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 367; *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **50** [1920], 86; *C.* **1920** I, 630.

Kryoskopisches Verhalten von Naphthalin, Anthracen, 2-, 3- und 4-Nitro-benzaldehyd, Hydrozimtsäure und Phenylpropiolsäure in Zimtsäure und von Zimtsäure in Hydrozimtsäure: FALCIOLA, *G.* **52** I, 177, 178; von Zimtsäure in teilweise entwässertem und in mit Wasser gesättigtem Nitrobenzol: BROWN, BURY, *J. phys. Chem.* **30**, 700. Über krystallin-flüssig schmelzende Gemische mit 4-Methoxy-zimtsäure vgl. WALTER, *B.* **58**, 2305. Thermische Analyse von binären

---

[1]) EBERT, KORTÜM, *B.* **64** [1931], 343 Anm. 8 konnten bei trans-Zimtsäure zwischen der Zimmertemperatur und dem Schmelzpunkt keine Anzeichen für Polymorphie feststellen, während A. KOFLER, BRANDSTÄTTER (*Ph. Ch.* [A] **192** [1943], 71) das Auftreten der instabilen Modifikation beim Abkühlen des Schmelzflusses wieder bestätigten.

Tabelle 2. Thermische Analyse binärer Systeme.

Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums °	Gew.-% Zimtsäure	Komponente	Schmelzpunkt des Eutektikums °	Gew.-% Zimtsäure
Phenol [1]	29	15	Campher [2].	71,5	36,5 [b]
2-Nitro-phenol [1] . . .	42	11	4-Nitro-zimtsäureäthyl-		
4-Nitro-phenol [1] . . .	83	39	ester [3]	103	53
Pikrinsäure [1][a]	103	22	Harnstoff [4]	90	72
	105	50	p-Toluidin [4]	23	46
α-Naphthol [1]	68	37	α-Naphthylamin [4] . .	34	18
β-Naphthol [1]	87	48	β-Naphthylamin [4] . .	82	44
Brenzcatechin [1]	81	46	o-Phenylendiamin [4][c]	86	28
Resorcin [1]	87	41		94	69
Hydrochinon [1]	117	81	m-Phenylendiamin [4] .	35	41
Pyrogallol [1].	101	56	Azobenzol [5]	62	10

[1]) KREMANN, ZECHNER, DRAŽIL, *M.* 45, 361—366. — [2]) JEFREMOW, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1916], 21—46; *Izv. ross. Akad.* [6] **13** [1919], 768; *C.* **1925** I, 2144; II, 524. — [3]) GUASTALLA, *Atti Accad. Torino* **63**, 132; *C.* **1928** II, 984. — [4]) KREMANN, WEBER, ZECHNER, *M.* **46**, 198, 209, 220. — [5]) K., Z., *M.* **46**, 171, 173.

[a]) Additionsverbindung 1 : 1; E: 106,5°. — [b]) Mol-% Zimtsäure. — [c]) Additionsverbindung 1 : 1; E: 95,5°.

Systemen, die Eutektika aufweisen, s. in Tabelle 2; thermische Analyse der Systeme mit den cis-Zimtsäuren s. S. **394**; thermische Analyse der binären Systeme mit 3-Nitro-phenol und 2.4-Dinitro-phenol: KREMANN, ZECHNER, DRAŽIL, *M.* 45, 363, 366, 367; des Systems mit p-Phenylendiamin: K., WEBER, Z., *M.* **46**, 198, 211. — Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 23, S. 17; *C.* **1928** I, 166. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145; *C.* **1928** I, 167.

Dichte der gesättigten wäßrigen Lösung: ZAHN, *R.* **45**, 786; von Lösungen in Schwefelkohlenstoff: WILLIAMS, OGG, *Am. Soc.* **50**, 97. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung: TRAUBE, SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 94; ROSE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **68**, 569; ZAHN. Kontaktwinkel mit Wasser und Luft: NIETZ, *J. phys. Chem.* **32**, 262. Adhäsion an Kupfer: McBAIN, LEE, *J. phys. Chem.* **32**, 1181. Adsorption an Kohle aus wäßr. Lösung: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 70; Ж. **60**, 110; aus alkoh. Lösung: HEYNE, POLANYI, *Ph. Ch.* **132**, 393; GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 2708.

Die gesättigte wäßrige Lösung zeigt einen starken Tyndall-Kegel (TRAUBE, KLEIN, *Koll. Z.* **29** [1921], 236). Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig Zimtsäure zeigen bei Ultraviolett-Bestrahlung grünliches Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). Dielektr.-Konst. von Lösungen in Schwefelkohlenstoff bei 25°: WILLIAMS, OGG, *Am. Soc.* **50**, 97. p_H wäßr. Lösungen: POSNER, SCHREIBER, *B.* **57**, 1132. Thermodynamische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $3{,}65\times10^{-5}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (DIPPY, LEWIS, *Soc.* **1937**, 1008); zur Dissoziationskonstante vgl. a. LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **155**, 252; P., SCH. Einfluß einiger Elektrolyte auf das elektroosmotische Verhalten von Zimtsäure: MUKHERJEE, IYER, *J. indian chem. Soc.* **3**, 307—322; *C.* **1927** I, 1930. Potential einer Platin-Sauerstoff-Elektrode in 0,5 n-Kaliumcinnamat-Lösung bei p_H 8: v. EULER, OELANDER, *Z. anorg. Ch.* **149**, 17.

Einfluß von Zimtsäure auf die Inversion von Saccharose durch Salzsäure und auf die Zersetzung von Glucose durch Alkali: WATERMAN, GROOT, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 679, 681, 684; *C.* **1921** I, 131.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung von Licht und Wärme. Die Einwirkung von Sonnenlicht oder künstlichem Ultraviolett auf Zimtsäure (H 576; E I 226) ergibt je nach Zusammensetzung und Intensität der Strahlung [1]) und Dauer der Lichtwirkung, Beschaffenheit der Präparate (bei fester Zimtsäure) oder Art des Lösungsmittels sehr unterschiedliche Resultate; im allgemeinen erfolgt bei der Belichtung von fester Zimtsäure oder von festen Cinnamaten ausschließlich Polymerisation, bei der Belichtung von Lösungen Umlagerung in cis-Zimtsäure, die von Polymerisation begleitet sein kann. Bei monatelanger Belichtung von 440 g fester Zimtsäure mit Sonnenlicht

[1]) Die in der Literaturperiode des Ergw. II unternommenen Versuche über Einw. von Sonnenlicht wurden teils in Rostock (STOERMER, LAAGE), teils in Leipzig (STOBBE, STEINBERGER; STO., LEHFELDT), teils in Buitenzorg [Java] (DE JONG) ausgeführt.

unter Glasplatten wurden 282 g α-Truxillsäure, 3,4 g β-Truxinsäure und 0,35 g ε-Truxillsäure isoliert (STOERMER, LAAGE, *B.* **54**, 80); bei ähnlich ausgeführten Versuchen erhielten STOBBE, STEINBERGER (*B.* **55**, 2230, 2244) nach 23-tägiger Belichtung 85,7% α-Truxillsäure und geringe Mengen anderer Produkte; STOBBE, LEHFELDT (bei STO., STEI., *B.* **55**, 2232) fanden nach 2—5-monatiger Belichtung 53,7—62,5% α-Truxillsäure, 0,5—7,5% β-Truxinsäure und 10 bis 30% Harz. Die nadelförmige Modifikation der Zimtsäure (vgl. dazu S. 378 Anm.) gibt im Sonnenlicht überwiegend β-Truxinsäure (DE JONG, *B.* **55**, 468; *C.* **1922** I, 1291; STOBBE, LEHFELDT, *B.* **58**, 2421—2423). Bei 364-stdg. Einw. von Quarz-Quecksilberlicht auf feste Zimtsäure bilden sich ca. 2% α-Truxillsäure + β-Truxinsäure (STO., STEINBERGER, *B.* **55**, 2229, 2241). Die Umwandlung in cis-Zimtsäure durch Ultraviolett-Bestrahlung der Benzol-Lösung wird hauptsächlich durch Licht von 270—320 mμ bewirkt (STO., STEI., *B.* **55**, 2228). Zimtsäure lagerte sich bei 6-monatiger Sonnenbestrahlung in wäßr. Lösung zu 9,5%, in salzsaurer Lösung zu 25% in cis-Zimtsäure um; Suspensionen in Wasser und verd. Salzsäure ergaben bei 6-tägiger bis 4-wöchiger Sonnenbestrahlung je nach den Bedingungen wechselnde Mengen cis-Zimtsäure, α-Truxillsäure, β-Truxinsäure und harzige Produkte (STO., LEHFELDT, *B.* **58**, 2416, 2417). Bei 3-monatiger Belichtung einer wäßr. Lösung mit tropischem Sonnenlicht entstanden neben Allozimtsäure geringe Mengen α-Truxillsäure und β-Truxinsäure; eine Lösung, die vor der Belichtung 2 Monate im Dunkeln aufbewahrt wurde, ergab keine Truxill- und Truxinsäure (DE JONG, *B.* **56**, 827). Verhalten von Gemischen mit cis-Zimtsäure bei der Belichtung unter verschiedenen Bedingungen: DE J., *B.* **55**, 465; STO., STEI., *B.* **55**, 2229—2245. Die Salze der Zimtsäure geben bei 18—27-stdg. Einw. von tropischem Sonnenlicht im allgemeinen β-Truxinsäure als Hauptprodukt; daneben bilden sich aus dem Lithiumsalz und dem Zinksalz geringe Mengen ζ-Truxinsäure („ε-Truxinsäure"), aus dem neutralen Calciumsalz geringe Mengen einer bei 214° schmelzenden Säure, aus dem sauren Kaliumsalz, dem stabilen Bariumsalz und dem metastabilen Strontiumsalz geringe Mengen ε-Truxillsäure, aus dem metastabilen Bariumsalz und dem Bleisalz beträchtliche Mengen δ-Truxinsäure (DE J., *B.* **56**, 823; vgl. E I 226).

Zur Bildung von Styrol und Stilben bei der thermischen Zersetzung von Zimtsäure (H 576; E I 226) vgl. noch STOBBE, ZSCHOCH, *B.* **56**, 678.

Oxydation und Reduktion. Zimtsäure, die in Gegenwart von Sauerstoff mit ultraviolettem Licht bestrahlt wurde, schwärzt die photographische Platte (HAMANO, *Bio. Z.* **163**, 441). Photochemische Oxydation in Gegenwart von fluorescierenden Farbstoffen: CARTER, *Biochem. J.* **22**, 578. Zimtsäure liefert bei langsamer Destillation mit überschüssigem 6%igem Wasserstoffperoxyd Benzoesäure, geringere Mengen Benzaldehyd und sehr wenig Acetophenon (WIELAND, *A.* **436**, 257, 258). Über Abspaltung von Kohlendioxyd bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(III)-sulfat und Einfluß von Chloroform auf diese Reaktion vgl. RAY, *C.* **1923** III, 951; *Chem. Abstr.* **17** [1923], 2589. 15 Tle. Zimtsäure liefern bei der Oxydation mit der 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat (vgl. H 576) in Kaliumcarbonat-Lösung unter Durchleiten von Wasserdampf ca. 5 Tle. Benzaldehyd und je 3 Tle. Benzoesäure und Oxalsäure (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* **462**, 146; vgl. ROSENTHALER, *Ar.* **1927**, 111); Oxalsäure bildet sich auch beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf dem Dampfbad (R.). Geschwindigkeit der Oxydation mit Permanganat in verd. Natronlauge bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 659; *C.* **1931** II, 428. Zimtsäure gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung allein oder in Gegenwart von Kupfer Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **172**, 1242). Kann durch Chromschwefelsäure quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert werden (SIMON, *C. r.* **180**, 834). Zur Oxydation mit Natriumchlorat in Gegenwart von Osmiumtetroxyd (E I 226) vgl. MEDWEDEW, ALEXEJEWA, *C.* **1927** II, 1012; *Chem. Abstr.* **22** [1928], 3132.

Geschwindigkeit der Hydrierung von Zimtsäure und Natriumcinnamat in Gegenwart von Platin- oder Palladium-Katalysatoren unter verschiedenen Bedingungen: WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 130; RIDEAL, *Trans. Faraday Soc.* **19**, 92; *C.* **1923** III, 1562; KERN, SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1149; SABALITSCHKA, MOSES, *B.* **60**, 790; PAAL, SCHIEDEWITZ, *B.* **60**, 1227. Geschwindigkeit der Hydrierung von Natriumcinnamat in Gegenwart verschiedener Nickelkatalysatoren in wäßr. Lösung: WI., W.-L.; KELBER, *B.* **54**, 1703; **57**, 142; LIETZ, *J. pr.* [2] **108**, 54. trans-Zimtsäure wird bedeutend langsamer hydriert als cis-Zimtsäure (PAAL, SCHIEDEWITZ, *B.* **60**, 1227, 1228). Relative Geschwindigkeit der Hydrierung von Zimtsäure im Gemisch mit Carvomenthen oder α-Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Essigsäureäthylester: VAVON, *C. r.* **173**, 361; im Gemisch mit α-Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: V., HUSSON, *C. r.* **176**, 991; im Gemisch mit α-Pinen, Styrol oder Benzylidenaceton bei Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol: V., JAKEŠ, *C. r.* **183**, 300; *Bl.* [4] **41**, 90; im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart verschiedener Katalysatoren in verschiedenen Lösungsmitteln: ADKINS, DIWOKY, BRODERICK, *Am. Soc.* **51**, 3419.

Bei der Destillation von Zimtsäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom bildet sich Kohlendioxyd (VAN DER HAAR, *R.* **48**, 1171). Natriumcinnamat wird in wäßr. Lösung durch amalgamiertes Aluminium teilweise zu Natriumhydrocinnamat reduziert; bei Gegenwart von Zinksulfat verläuft die Reaktion sehr rasch unter Aufnahme von ca. 80% der berechneten Menge

Wasserstoff (HAHN, SCHLEIPEN, *Z. anorg. Ch.* **153**, 105, 110). Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme und der Entwicklung von freiem Wasserstoff bei dieser Reaktion: H., SCH., *Z. anorg. Ch.* **153**, 106. Die elektrolytische Reduktion zu Hydrozimtsäure (H 577) verläuft an einer Quecksilberkathode in verd. Kalilauge (FICHTER, SCHLAGER, *Helv.* **10**, 407) oder an einer Bleikathode in überschüssiger verdünnter Natronlauge bei 50—60° (NORRIS, CUMMINGS, *Ind. eng. Chem.* **17**, 307; *C.* **1925** II, 46) mit sehr guten Ausbeuten. Hydrozimtsäure entsteht auch beim Erhitzen von Zimtsäure mit Tetralin auf 115—120° in Gegenwart von Palladiumschwarz (AKABORI, SUZUKI, *Pr. Acad. Tokyo* **5**, 255; *C.* **1929** II, 2033).

Einwirkung von Halogenen. Geschwindigkeit der Addition von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff im Dunkeln bei 0°: HANSON, JAMES, *Soc.* **1928**, 1959, 2984. Zur Überführung in Zimtsäurechlorhydrin (α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure) durch Einw. von Chlor in alkal. Lösung (H 577) vgl. FORSTER, SAVILLE, *Soc.* **121**, 2598. Bei der Einw. von Chlor auf Natriumcinnamat in mit etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser entsteht überwiegend Zimtsäurechlorhydrin neben wenig ω-Chlor-styrol und Zimtsäuredichlorid (READ, ANDREWS, *Soc.* **119**, 1776; vgl. FO., SA., *Soc.* **121**, 2597; FARMER, HOSE, *Soc.* **1933**, 964). Zimtsäure gibt bei längerem Aufbewahren mit überschüssigem Sulfurylchlorid Zimtsäuredichlorid (DURRANS, *Soc.* **123**, 1427). Einw. von Chlor und Alkoholen s. S. 382.

Beim Behandeln von Zimtsäure mit Bromdampf in wäßr. Lösung in der Kälte (READ, ANDREWS, *Soc.* **119**, 1778) oder von Kaliumcinnamat mit Brom in Sodalösung bei 4° (BERNER, RIIBER, *B.* **54**, 1954) erhält man Zimtsäurebromhydrin (höherschmelzende α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure) als Hauptprodukt; beim Behandeln mit flüssigem Brom in wäßr. Lösung entstehen daneben beträchtliche Mengen Zimtsäuredibromid (READ, A.; vgl. READ, WILLIAMS, *Soc.* **117**, 361). Geschwindigkeit der Addition von Brom im Dunkeln in Schwefelkohlenstoff: REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* **4**, 248; in Chloroform bei 25°: J. MEYER, PUKALL, *Ph. Ch.* [A] **145**, 370—379; in Tetrachlorkohlenstoff bei 30° und 60°: BERTHOUD, BÉRANECK, *J. Chim. phys.* **24**, 216; bei 16°: ROBINSON, JAMES, *Soc.* **1933**, 1454; in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bei 0°, 13° und 25,5° und bei Gegenwart von Wasser, Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff bei 13°: WILLIAMS, JAMES, *Soc.* **1928**, 345, 346; von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°: HANSON, JAMES, *Soc.* **1928**, 1959, 2984; vgl. a. H., J., *Soc.* **1930**, 1062. Geschwindigkeit der Addition von Brom in weißem und monochromatischem Licht in Chloroform bei 25°: J. MEYER, PUKALL, *Ph. Ch.* [A] **145**, 369; in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° und 20°: BERTHOUD, BÉRANECK, *J. Chim. phys.* **24**, 218—228; *Helv.* **10**, 291, 295; BERTH., *J. Chim. phys.* **26**, 440; in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen: GHOSH, PURKAYASTHA, *J. indian chem. Soc.* **2**, 261; *C.* **1926** I, 2776; PU., GH., *J. indian chem. Soc.* **4**, 409, 553; *C.* **1928** I, 650, 1938; in verschiedenen Lösungsmitteln: MATHUR, GUPTA, BHATNAGAR, *Indian J. Phys.* **2**, 243, 252; *C.* **1928** I, 1938; zur Addition von Brom im Licht vgl. a. CATHALA, *J. Chim. phys.* **25**, 207; PADOA, VITA, *G.* **56**, 377—386; 58, 3; PLOTNIKOW, *J. Chim. phys.* **26**, 55. Geschwindigkeit der Addition von Brom bei 18° in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und methylalkoholischer Natriumbromid-Lösung im Dunkeln, im Tageslicht und im ultravioletten Licht und in Eisessig im Tageslicht: KAUFMANN, HANSEN-SCHMIDT, *Ar.* **1925**, 45. Relative Geschwindigkeit der Aufnahme von Brom durch Zimtsäure in wäßr. Lösung: FRANCIS, HILL, JOHNSTON, *Am. Soc.* **47**, 2229; F., *Am. Soc.* **48**, 1633. Reaktion mit Brom in Methanol s. S. 382. Zimtsäure gibt bei der Einw. von Brom in Pyridin unter Kühlung N-[β-Brom-α-phenyl-β-carboxy-äthyl]-pyridiniumbromid (Syst. Nr. 3051) (BARNETT, COOK, PECK, *Soc.* **125**, 1036, 1039). Zimtsäure gibt mit Bromchlorid in Tetrachlorkohlenstoff höherschmelzende und niedrigerschmelzende β-Chlor-α-brom-hydrozimtsäure (HANSON, JAMES, *Soc.* **1928**, 1958); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 0°: H., J., *Soc.* **1928**, 1959, 2984. Reagiert nicht mit Jod in wäßriger oder alkalischer Lösung (READ, ANDREWS, *Soc.* **119**, 1781). Gibt beim Behandeln mit Chlor und Jod in Wasser α-Jod-β-oxy-hydrozimtsäure (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* **50**, 2259). Die bei der Einw. von Jod auf Zimtsäure in Pyridin entstehende Verbindung (vgl. H 577) wird von BARNETT, COOK, PECK (*Soc.* **125**, 1036) als Betain des N-[β-Jod-α-phenyl-β-carboxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyds $C_5H_5N^+\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHI\cdot CO\cdot O^-$ formuliert. Beim Behandeln von Silbercinnamat mit Jod in kaltem Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 105—110° erhält man unter Abspaltung von Kohlendioxyd harzige Produkte (WIELAND, FISCHER, *A.* **446**, 67). Reaktion mit Chlorjod in Methanol s. S. 382. Verhalten von Zimtsäure bei der Jodzahlbestimmung nach HÜBL und WIJS: MACLEAN, THOMAS, *Biochem. J.* **15**, 322; BÖESEKEN, GELBER, *R.* **46**, 168. Entfärbung von Jodstärke durch Zimtsäure: OLSSON, *H.* **117**, 96.

Einwirkung weiterer anorganischer Stoffe. Zimtsäure löst sich in flüssigem Schwefelwasserstoff (QUAM, *Am. Soc.* **47**, 105) unter Bildung nicht näher beschriebener Produkte (BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* **51**, 1454). Geschwindigkeit der Addition von Na_2SO_3 und $NaHSO_3$ in wäßr. Lösung (vgl. H 577; E I 226) bei 80°, 90° und 96°: HÄGGLUND, RINGBOM, *Z. anorg. Ch.* **150**, 233—241. Die beim Kochen von Zimtsäure mit 50%iger Schwefelsäure entstehende Distyrensäure (FITTIG, ERDMANN, *A.* **216** [1882], 179; H 577) ließ sich in 2.3- und 2.4-Diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1)(?) (Distyrinsäure und Distyransäure, S. 491) und ein Gemisch von ungesättigten Säuren der gleichen Zusammensetzung zerlegen (STOERMER, BECKER, *B.*

56, 1443); das bei derselben Reaktion auftretende „flüssige Distyrol“ ist ein Gemisch aus 1.3-Diphenyl-buten-(1) und 1.3-Diphenyl-buten-(2); man erhält bei 8-stdg. Kochen mit verd. Schwefelsäure überwiegend 1.3-Diphenyl-buten-(1), bei mehrtägigem Kochen überwiegend 1.3-Diphenylbuten-(2) (ST., KOOTZ, *B.* **61**, 2334, 2335). Zimtsäure verkohlt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (vgl. H 578; E I 226) oberhalb 150° unter Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **186**, 1499). Bei der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure (H 578) entsteht Zimtsäure-sulfonsäure-(2) nicht oder nur in sehr geringer Menge; Behandlung mit 18%igem Oleum (2 Stdn. bei 35°, $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad) ergibt Zimtsäure-sulfonsäure-(4) und geringere Mengen Zimtsäure-sulfonsäure-(3); bei $1^1/_2$-stdg. Erwärmen mit 20%igem Oleum auf 90° erhält man Zimtsäure-sulfonsäure-(4) und eine nicht näher beschriebene Zimtsäure-disulfonsäure (MOORE, TUCKER, *Am. Soc.* **49**, 261, 262). Zimtsäure gibt beim Erwärmen mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 50—60° Zimtsäure-sulfochlorid-(4) (STEWART, *Soc.* **121**, 2560). Reaktion mit Sulfurylchlorid s. S. 381.

Zimtsäure gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48—1,5) ein Gemisch von 2- und 4-Nitro-zimtsäure (VAN DER LEE, *R.* **45**, 690; vgl. BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **163**, 126; H 578); beim Behandeln mit absol. Salpetersäure oder besser bei aufeinanderfolgender Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) und von absol. Salpetersäure erhält man 2.β-Dinitro-styrol und 4.β-Dinitro-styrol (VAN DER LEE). Liefert bei 10-stdg. Kochen mit überschüssigem Hydroxylamin (H 578; E I 226) in Methanol außer β-Amino-β-phenyl-propionsäure und Acetophenonoxim beträchtliche Mengen 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und wenig β-Hydroxylamino-β-phenyl-propionsäure (POSNER, SCHREIBER, *B.* **57**, 1129, 1133; vgl. MCKENZIE, TUDHOPE, *Soc.* **125**, 925); bei $^3/_4$-stdg. Kochen erhält man β-Hydroxylamino-β-phenyl-propionsäure als einziges Reaktionsprodukt (P., SCH.; vgl. P., *B.* **36**, 4308; **38**, 2316; **39**, 3519). Zimtsäure gibt bei längerem Aufbewahren mit Stickstofftrichlorid in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur α-Chlor-β-amino-β-phenyl-propionsäure (COLEMAN, MULLINS, *Am. Soc.* **51**, 939).

Entgegen einer Angabe von BIILMANN (*B.* **35** [1902], 2576; H 578) läßt sich Zimtsäure durch Erwärmen mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol in α-Acetoxymercuri-β-methoxy-hydrozimtsäure (Syst. Nr. 2354) überführen (SCHRAUTH, GELLER, *B.* **55**, 2790; vgl. CONANT, JACKSON, *Am. Soc.* **46**, 1729).

Beispiele für Umsetzungen mit organischen Verbindungen. Reaktion mit Tetralin s. S. 381. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zimtsäure in Methanol bei 20—30° erhält man α-Chlor-β-methoxy-hydrozimtsäure-methylester und geringe Mengen der entsprechenden Säure (JACKSON, *Am. Soc.* **48**, 2171). Beim Chlorieren in äthylalkoholischer Lösung und Kochen der entstandenen Ester mit verd. Natronlauge erhält man geringe Mengen β-Chlor-styrol, α-Chlor-zimtsäure, α-Chlor-β-äthoxy-hydrozimtsäure, α-Chlor-β-oxy-hydrozimtsäure und Allo- und Isozimtsäure (?) (J., PASIUT, *Am. Soc.* **49**, 2074). Chlorierung bei Gegenwart von Calciumcarbonat in Alkohol ergibt α-Chlor-β-oxy-hydrozimtsäure und geringere Mengen eines bei 50—70° schmelzenden Gemisches von cis-Zimtsäuren (?) (J., P., *Am. Soc.* **49**, 2076). Beim Behandeln einer Lösung von Zimtsäure in tert.-Butylalkohol mit überschüssigem Chlor und Kochen der sauren Anteile des Reaktionsprodukts mit Sodalösung entstehen β-Chlor-styrol, geringere Mengen α-Chlor-β-tert.-butyloxy-hydrozimtsäure und cis-Zimtsäuren (J., P., *Am. Soc.* **49**, 2077). Zimtsäure reagiert mit Bromdampf in siedendem Methanol unter Bildung von Zimtsäuredibromid-methylester und α-Brom-β-methoxy-hydrozimtsäure-methylester; beim Einleiten von Bromdampf in eine gesättigte wäßrig-methylalkoholische Lösung von Zimtsäure bei 0—5° bilden sich α-Brom-β-oxy-hydrozimtsäure und α-Brom-β-methoxy-hydrozimtsäure (J., *Am. Soc.* **48**, 2169, 2170; vgl. a. CONANT, J., *Am. Soc.* **46**, 1728). Gibt mit Chlorjod in Methanol bei Gegenwart von Calciumcarbonat α-Jod-β-methoxy-hydrozimtsäure, bei Abwesenheit von Calciumcarbonat α-Jod-β-methoxy-hydrozimtsäure-methylester; reagiert analog mit Chlorjod und Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl- oder tert.-Butylalkohol bei Gegenwart von Calciumcarbonat (J., P., *Am. Soc.* **50**, 2256, 2258). α-Jod-β-methoxy- und -β-äthoxy-hydrozimtsäure entstehen auch beim Leiten von Chlor in Lösungen von Zimtsäure und Jod oder Alkalijodiden in Methanol oder Alkohol (J., P., *Am. Soc.* **50**, 2258).

Beim Erhitzen von Zimtsäure mit Resorcin und Zinkchlorid unter den von BARGELLINI, MARANTONIO (*G.* **38** II, 520; H 578) angegebenen Bedingungen konnte STEPHEN (*Soc.* **117**, 1530 Anm.) kein [2.4-Dioxy-phenyl]-styryl-keton erhalten; SHORT, SMITH (*Soc.* **121**, 1808) erhielten beim Erhitzen von Zimtsäure mit 3 Mol Resorcin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 160° Resaurin (E II 8, 591) und wenig Styrol.

Zimtsäure gibt beim Kochen mit $^1/_2$ Mol Oxalylchlorid in Benzol Zimtsäure-anhydrid; Natriumcinnamat gibt mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in siedendem Benzol Cinnamoylchlorid (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 606, 607). Zimtsäure lagert in Eisessig + Tetrachlorkohlenstoff Rhodan nicht an (KAUFMANN, *B.* **59**, 1391). Gibt mit 2-Amino-thiophenol in Kohlendioxyd-Atmosphäre bei 160—170° das Lactam der β-[2-Amino-phenylmercapto]-hydrozimtsäure $C_6H_4{<}\begin{matrix}S\cdot CH(C_6H_5)\\ NH\text{------}CO\end{matrix}{>}CH_2$ (Syst. Nr. 4282), bei 210—220° 2-Styryl-benzthiazol (MILLS, WHITWORTH, *Soc.* **1927**, 2745). Liefert in siedender ätherischer Lösung mit überschüssigem Methyl-

magnesiumjodid geringe Mengen Benzylidenaceton, mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid β.β-Diphenyl-propionsäure (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 454). Reaktion mit Brom und Pyridin und mit Jod und Pyridin s. S. 381.

H 579, Z. 23 v. o. statt „B. 25" lies „B. 20".

Biochemisches Verhalten.

Nach subcutaner Injektion von Ammoniumcinnamat (vgl. H 579) finden sich im Harn von Hunden 74% der berechneten Menge Hippursäure (RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* **22**, 192, 195). Im Hühnerorganismus entsteht nach Verfütterung von Ammoniumcinnamat Ornithursäure (CROWDLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 18). — Zimtsäure wird bei Gegenwart von Calciumcarbonat von Aspergillus niger und Penicillium glaucum angegriffen (VERKADE, SÖHNGEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 364; *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **50**, 82, 86; *C.* **1920** I, 630; III, 56); freie Zimtsäure hemmt das Wachstum der genannten Organismen (V., S.; WATERMAN, KUIPER, *R.* **43**, 324; SABALITSCHKA, DIETRICH, BÖHM, *Pharm. Ztg.* **71**, 834; *C.* **1926** II, 1959); wachstumshemmende Wirkung auf Bac. tuberculosis: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 129; *C.* **1925** I, 2699. — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 395—402. Wirkung auf das Blutbild bei Kaninchen: CLAESON, *C. r. Soc. Biol.* **94**, 949; *Skand. Arch. Physiol.* **53**, 262; *C.* **1926** I, 3412; **1927** I, 474; **1928** I, 2419.

Analytisches.

Mikrochemischer Nachweis durch Sublimation, Fällung von Salzen und Überführung in 2- und 4-Nitro-zimtsäure: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 387; durch Sublimation und durch Überführung in Zimtsäuredibromid: O. TUNMANN, Pflanzenmikrochemie, 2. Aufl. von L. ROSENTHALER [Berlin 1931], S. 319, 320. Zusammenstellung von Reaktionen für den Nachweis von Zimtsäure: ROJAHN, STRUFFMANN, *Ar.* **1927**, 305. — Zimtsäure gibt beim Eintragen in einige Kubikzentimeter einer Lösung von 3 g Ammoniumphosphormolybdat und 0,3 g Ammoniumvanadat in 100 cm³ konz. Schwefelsäure eine flüchtige rotviolette Färbung, die beim Erwärmen in Braun, beim Abkühlen in Blauviolett übergeht (PARRI, *C.* **1925** I, 994). Verhalten bei der Jodzahlbestimmung s. S. 381. Colorimetrische Bestimmung durch Oxydation mit neutraler oder alkalischer Permanganat-Lösung und Ermittlung der entstandenen Benzoesäure mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisenchlorid (Reaktion von JONESCU, S. 82): NICHOLLS, *Analyst* **53**, 28; *C.* **1928** I, 1795.

Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 4.

Salze der Zimtsäure (Cinnamate) und additionelle Verbindungen der Zimtsäure.

Verhalten einiger Salze beim Belichten s. S. 380. — $NH_4C_9H_7O_2$ (H 580; E I 227). Geht beim Trocknen an der Luft in das saure Salz über (DE JONG, *B.* **56**, 821). Die Löslichkeit in Wasser wird durch Ammoniak erhöht (WEITZ, *Z. El. Ch.* **31**, 546). — Hydroxylaminsalz $H_2N\cdot OH + C_9H_8O_2$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 119° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $LiC_9H_7O_2 + C_9H_8O_2$. Krystalle (DE JONG, *B.* **56**, 821). — $NaC_9H_7O_2$ (H 580; E I 227). Ist etwas hygroskopisch (DE JONG, *B.* **56**, 821). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: GHOSH, BISVAS, *Z. El. Ch.* **30**, 101, 102. Löslichkeit von Natriumcinnamat in Isoamylalkohol-Wasser-Gemischen und von Isoamylalkohol in wäßr. Natriumcinnamat-Lösung: TRAUBE, SCHÖNING, WEBER, *B.* **60**, 1813. Adsorption von Natriumcinnamat an verschiedene palladinierte und nicht palladinierte Kohlen aus wäßr. Lösung: SABALITSCHKA, MOSES, *B.* **60**, 788. Koagulation von Eisen(III)-hydroxyd-Sol durch Natriumcinnamat: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786. Verhalten von Natriumcinnamat als Depolarisator bei der elektrolytischen Abscheidung von Nickel: STÄGER, *Helv.* **3**, 602. Prüfung auf Reinheit: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 304.

$KC_9H_7O_2$ (H 580). Ist etwas hygroskopisch (DE JONG, *B.* **56**, 821). — Über die Salze $RbC_9H_7O_2 + C_9H_8O_2$ und $CsC_9H_7O_2 + C_9H_8O_2$ vgl. DE JONG, *B.* **56**, 821, 822; die neutralen Rubidium- und Caesiumsalze sind sehr hygroskopisch (DE J.). — $Cu(C_9H_7O_2)_2$ (E I 227). Grüne Blättchen (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* **8**, 376). Färbt sich beim Erhitzen tiefgrün. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,30 g. — $AgC_9H_7O_2$ (H 580; E I 227). Blättchen (E., PF.). Färbt sich am Licht langsam dunkel. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,21 g. Einw. von Jod s. S. 381.

$Mg(C_9H_7O_2)_2 + 4H_2O$ (vgl. H 580). Blättchen (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* **8**, 375). Gibt bei 105° das Krystallwasser ab und schmilzt bei weiterem Erhitzen zu einer gelben Flüssigkeit. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 12,25 g wasserfreies Salz. — $Ca(C_9H_7O_2)_2 + 3H_2O$ (H 580). Gibt bei 110° das Krystallwasser ab und zersetzt sich bei 130° (E., PF.). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 3,40 g wasserfreies Salz. — $Sr(C_9H_7O_2)_2 + 2C_9H_8O_2$ (DE JONG, *B.* **56**, 822). — $Sr(C_9H_7O_2)_2 + 4H_2O$. Gibt einen Teil des Krystallwassers bei 70°, den Rest bei 110° ab (E., PF., *Helv.* **8**, 375). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 14,0 g wasserfreies Salz (E., PF.). Nach DE JONG (*B.* **56**, 821) krystallisiert Strontiumcinnamat aus siedender wäßriger Lösung in kleinen

metastabilen Nadeln, die namentlich bei alkal. Reaktion in größere Nadeln einer stabilen Form übergehen. — $Ba(C_9H_7O_2)_2 + 2C_9H_8O_2$ (DE J., *B.* **56**, 822). — $Ba(C_9H_7O_2)_2 + H_2O$. Wurde einmal in kugeligen Aggregaten erhalten (DE J., *B.* **56**, 821). — $Ba(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$ (H 580). Mikrokrystallinisch (E., PF., *Helv.* 8, 375); krystallisiert aus der siedenden konzentrierten Lösung in Blättchen einer metastabilen Form, die sich in schwach saurem Medium in lange Nadeln, in neutralem oder schwach alkalischem Medium in dickere Nadeln der stabilen Form umwandeln (DE J.). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,44 g wasserfreies Salz (E., PF.).

$Zn(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$ (H 580). Blättchen. Gibt bei 70—105° das Krystallwasser ab; zersetzt sich bei 110° (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 376). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 1,50 g wasserfreies Salz. — $Cd(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$ (H 580). Mikroskopische Blättchen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,37 g wasserfreies Salz (E., PF.). — $Pb(C_9H_7O_2)_2$ (vgl. H 580). Krystallisiert nach EPHRAIM, PFISTER (*Helv.* 8, 369) mit $2H_2O$; DE JONG (*B.* **56**, 821) erhielt Bleicinnamat in metastabilen Nadeln, die in Wasser oder wäßr. Alkohol langsam, bei Gegenwart von Bleiacetat rascher in stabile lange Nadeln übergehen. 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 1,41 g wasserfreies Salz (E., PF.).

Hydrolyse von neutralem und basischem Wismutcinnamat (vgl. E I 227) unter verschiedenen Bedingungen: PERLING, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 436; *C.* **1922** I, 548. Physiologisches Verhalten von neutralem und basischem Wismutcinnamat: GORDONOFF, *Arch. Dermatol.* **150**, 281, 282; *C.* **1926** II, 611. — Basisches Vanadium(III)-salz. Mikrokrystalliner gelbgrüner Niederschlag (SCAGLIARINI, AIROLDI, *G.* **55**, 47). Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. — $UO(C_9H_7O_2)_2 + H_2O$. Graugrünlich, mikrokrystallinisch. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in konz. Säuren (LOBANOW, *Roczniki Chem.* **5**, 446; *C.* **1926** II, 1390). — $UO_2(C_9H_7O_2)_2$. Fahlgelbes mikrokrystallines Pulver. Bei 300° ziemlich beständig; zersetzt sich erst beim Glühen (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 242, 269). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

$Mn(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$ (H 580). Gelbe Blättchen. Gibt bei 105° das Krystallwasser ab, wird dabei fast farblos und schmilzt bei 115° unter Zersetzung (EPHRAIM, PFISTER, *Helv.* 8, 375). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 2,14 g wasserfreies Salz. — $Co(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Rosarote Blättchen. Gibt bei 105° das Krystallwasser ab, wird dabei hellviolett und schmilzt bei weiterem Erhitzen zu einer tiefblauen Flüssigkeit (E., PF.). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 3,02 g wasserfreies Salz. — $Ni(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Hellgrüne Kügelchen. Gibt bei 105° das Krystallwasser ab und färbt sich schwach gelbgrün (E., PF.). 1 Liter wäßr. Lösung enthält bei 20° 2,93 g wasserfreies Salz.

Über durch thermische Analyse nachgewiesene Verbindungen mit 3-Nitro-phenol und mit 2.4-Dinitro-phenol vgl. KREMANN, ZECHNER, DRAZIL, *M.* **45**, 363, 366, 367. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_9H_8O_2 + C_6H_3O_7N_3$ s. in Tabelle 2, S. 379.

Funktionelle Derivate der trans-Zimtsäure.

Zimtsäure-methylester, Methylcinnamat $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 581; E I 227). *V.* Neben anderen Zimtsäureestern (?) im äther. Extraktöl aus Jonquilleblüten (von Narcissus Jonquilla L.) (v. SODEN, *J. pr.* [2] **110**, 277—278). Im äther. Öl aus dem Rhizom von Gastrochilus panduratum Ridl. (ULTÉE, *Versl. Akad. Amsterdam* **36**, 1262; *C.* **1928** I, 2018). — *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung von Zimtsäurenitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 178). Aus dem Methylester des Zimtsäuredibromids beim Behandeln mit Kaliumjodid in 90%igem Alkohol oder 90%iger Essigsäure (VAN DUIN, *R.* **45**, 347) oder beim Kochen mit Dimethylanilin in Benzol (AYYAR, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **6**, 85; *C.* **1923** III, 1012).

Kp_{760}: 261,9—261,95° (LECAT, *R.* **47**, 15, 16; *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 111). Dichte zwischen 36° (1,078) und 90° (1,035) und Oberflächenspannung zwischen 46° (37,17) und 90° (32,60 dyn/cm): SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* **127**, 1871. Parachor: S., *Soc.* **125**, 1184; S., WH. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1210,7 kcal/Mol (ROTH in *Landolt-Börnst.* H, 1609). Zimtsäuremethylester enthaltende binäre Azeotrope s. in der Tabelle auf S. 385. Kontaktwinkel mit Wasser und Luft: NIETZ, *J. phys. Chem.* **32**, 262.

Zimtsäuremethylester gibt beim Bestrahlen mit Sonnenlicht (E I 228) außer polymerem Zimtsäuremethylester auch α-Truxillsäure-dimethylester (STOBBE, *B.* **58**, 2862; vgl. DE JONG, *B.* **56**, 826). Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol bei 22°: LEBEDEW, KOBLJANSKI, JAKUBTSCHIK, Ж. **56**, 265; *Soc.* **127**, 422; in Gegenwart von Nickel bei 140° und 180°: ARMSTRONG, HILDITCH, *Pr. roy. Soc.* [A] **98**, 29; *C.* **1921** I, 650. Relative Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* **176**, 991. Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln: REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* **4**, 248; in Tetrachlorkohlenstoff in Abwesenheit und bei Gegenwart von Wasser im Dunkeln bei 13°: WILLIAMS, JAMES, *Soc.* **1928**, 345, 346. Relative Geschwindigkeit der Einw. von Brom auf Zimtsäuremethylester

Zimtsäuremethylester enthaltende binäre Azeotrope.

Komponente	Kp760 0	Gew.-% Zimtsäure-methylester	Komponente	Kp760 0	Gew.-% Zimtsäure-methylester
Wasser [3].	99,9	4,5	Äthylenglykol [2] . . .	196,2	15
1-Chlor-naphthalin [4] .	260,7	45	Acetamid [2]	219,1	38
Diphenylmethan [1] . .	261,55	ca. 95	Isoamylbenzoat [2]. . .	260,55	47,5
Diphenyläther [1] . . .	259,1	ca. 17	Phenylessigsäure [4] . .	261,8	97

[1]) LECAT, *R.* **46**, 244. — [2]) L., *R.* **47**, 15—17. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 121. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 22, 111.

in wäßr. Lösung: FRANCIS, *Am. Soc.* **48**, 1634. Zimtsäuremethylester wird durch überschüssiges festes Kaliumhydroxyd erst bei Wasserbadtemperatur verseift (TASSILLY, BELOT, DESCOMBES, *C. r.* **186**, 1847).

Gibt mit Methanol in Gegenwart von Chlor α-Chlor-β-methoxy-hydrozimtsäure-methylester (F: 54—55°), in Gegenwart von Brom den Methylester des Zimtsäuredibromids und α-Brom-β-methoxy-hydrozimtsäure-methylester (F: 66—67°) (JACKSON, *Am. Soc.* **48**, 2169, 2172). Beim Erhitzen von Zimtsäuremethylester mit Cyclohexanol in Gegenwart von Nickel auf 180° entstehen Hydrozimtsäuremethylester und Cyclohexanon; geringe Mengen Hydrozimtsäuremethylester entstehen auch beim Erhitzen mit Dimethylcyclohexan, Dihydropinen oder Äthylstearat in Gegenwart von Nickel auf 230°, wobei Äthylstearat in Methyloleat übergeht (ARMSTRONG, HILDITCH, *Pr. roy. Soc.* [A] **96**, 327; *C.* **1920** I, 735). Geschwindigkeit der Umesterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 30°: DASANNACHARYA, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **4** [1921], 194, 200. Zimtsäuremethylester lagert Rhodan in Eisessig + Tetrachlorkohlenstoff im Dunkeln nicht an (KAUFMANN, *B.* **59**, 1391).

Einfluß auf das Blutbild bei Kaninchen: CLAESON, *C. r. Soc. Biol.* **95** [1926], 1056; *Skand. Arch. Physiol.* **53** [1928], 266; *C.* **1927** I, 474; **1928** I, 2419; vgl. a. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 399, 402. Zimtsäuremethylester hemmt die Entwicklung von Penicillium glaucum (SABALITSCHKA, DIETRICH, BÖHM, *Pharm. Ztg.* **71**, 834; *C.* **1926** II, 1959). — Über Verwendung in der Riechstoffindustrie vgl. F. WINTER, Riechstoffe und Parfumierungstechnik [Wien 1933], S. 124; vgl. a. CLEMENTE, *C.* **1927** II, 1405.

Polymerer Zimtsäuremethylester $(C_{10}H_{10}O_2)_x$ (E I 228). F: 321° (STOBBE, *B.* 58, 2862).

Zimtsäure-äthylester, Äthylcinnamat $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 581; E I 228). *V.* Im Sannaöl (aus dem Rhizom von Hedychium spicatum Sm.) (NAKAO, SHIBUYE, *C.* **1925** I, 974; *Chem. Abstr.* **19** [1925], 704). — *B.* Bildung aus Benzaldehyd und Äthylacetat in Gegenwart von Natrium (vgl. H 574; E I 225, 228) s. S. 377. Neben anderen Produkten bei längerer Einw. von Aluminiumäthylat auf Zimtaldehyd in absol. Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (ENDOH, *R.* **44**, 871, 872). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von Zimtsäurenitril (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 178). Durch Einw. von Kaliumjodid auf Zimtsäuredibromid-äthylester in 90%igem Alkohol oder 90%iger Essigsäure (VAN DUIN, *R.* **45**, 347). Neben Hydrozimtsäureäthylester und anderen Produkten beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Zinkspänen versetzte Lösung von Benzoylessigester in absol. Alkohol (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* **430**, 147). — Darstellung durch Erwärmen von Zimtsäure mit alkoh. Schwefelsäure in Gegenwart von Aluminiumsulfat auf 100°: KOTAKE, FUJITA, *Bl. phys. chem. Res. Tokyo* **1**, 65; *C.* **1928** II, 1545.

F: 7,5° (VAN DUIN, *R.* **45**, 347). Kp_{760}: 271,5° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 23); Kp_{25}: 157° (KINDLER, *A.* **452**, 112); Kp_{24}: 158,5—159° (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 632); $Kp_{12,5}$: 140,4—140,6° (korr.) (VAN D.). $D_4^{11,4}$: 1,0566 (v. AU., SCHM.); D_4^{20}: 1,0491 (VAN D.). Viscosität bei ca. 20°: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 12. Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1184. n_D^{20}: 1,5600 (VAN D.). Über das Absorptionsspektrum im Ultrarot bis 14 μ vgl. LECOMTE, *C. r.* **178**, 1531, 2075. Strömungsdoppelbrechung: V., W., *Ph. Ch.* **118**, 12; *Phys. Z.* **25**, 573; *C.* **1925** I, 617. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Zimtsäureäthylester: KATZ, *Kautschuk* **1927**, 220. Dielektr.-Konst. bei 16°: 5,83 (KERR, *Soc.* **1926**, 2798).

Sehr leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd (DE CARLI, *G.* **57**, 351), mischbar mit flüssigem Ammoniak (STOSIUS, PHILIPPI, *M.* **45**, 570). Kryoskopisches Verhalten in Zinn(IV)-bromid: HIEBER, *A.* **439**, 131. Bildet ein azeotropes Gemisch mit Isoeugenolmethyläther (Kp_{760}: 270,4°; ca. 7% Äthylcinnamat) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 23). Dielektr.-Konst. von Gemischen mit Benzol: KERR, *Soc.* **1926**, 2798. Katalytische Wirkung auf die Vereinigung von Chlor mit Schwefeldioxyd zu Sulfurylchlorid: DURRANS, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 349 T; *C.* **1927** I, 10.

Zimtsäureäthylester gibt mit 30%igem Wasserstoffperoxyd ein unbeständiges Peroxyd; schwächeres Wasserstoffperoxyd wirkt nicht ein (FERNANDEZ, *Bl.* [4] **37**, 1088). Die Hydrierung zu Hydrozimtsäureäthylester (vgl. H 582; E I 228) erfolgt bei Gegenwart von bei 310—330° reduziertem, auf Kieselgur gefälltem Nickel in wäßr. Alkohol bei Zimmertemperatur ziemlich rasch (TANAKA, *Ch. Z.* 48, 25; *C.* **1924** I, 1878). Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter verschiedenen Bedingungen: ARMSTRONG, HILDITCH, *J. Soc. chem. Ind.* **39** [1920], 122—124 T; *Pr. roy. Soc.* [A] **98**, 29; **100**, 243, 245; *C.* **1921** I, 650; **1922** I, 1267; in Gegenwart von Platin- oder Palladiumschwarz (aus den Oxyden) in Alkohol bei 25° und 2—3 Atm. Druck: KERN, SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 1149. Relative Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* **176**, 991. Zimtsäureäthylester gibt bei der Einw. von amalgamiertem Zink und Chlorwasserstoff in Alkohol bei 20° Hydrozimtsäureäthylester (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* **430**, 148). Bei der Reduktion mit Natrium und Essigsäure in Äther in Gegenwart von Natriumacetat-Lösung bei —5° entstehen geringe Mengen Hydrozimtalkohol (PRINS, *R.* **42**, 1052).

Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Lösung von Zimtsäureäthylester in absol. Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge erhält man β-Chlor-styrol, α-Chlor-zimtsäure und wenig α-Chlor-β-äthoxy-hydrozimtsäure (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* **49**, 2076). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff in diffusem Licht bei 4°: HARIHARAN, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 193; *C.* **1926** I, 70. Bei langsamem Eintragen von Zimtsäureäthylester in Salpetersäure (D: 1,52) bei 25—30° erhält man 2-Nitro-zimtsäure-äthylester und 4-Nitro-zimtsäure-äthylester (GUASTALLA, *Atti Accad. Torino* **68**, 129; *C.* **1928** II, 984; vgl. FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **1** [1888], 125). Zimtsäureäthylester gibt mit 1 Atom Kalium in siedendem Äther eine zinnoberrote, in Äther schwer lösliche Kaliumverbindung[1]), die durch Wasser unter Bildung von Zimtsäureäthylester und harzartigen Kondensationsprodukten zersetzt wird (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 403). Geschwindigkeit der Verseifung durch 0,024 n-wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* **452**, 113; *Ar.* **1929**, 544. Bei monatelangem Aufbewahren von Zimtsäureäthylester und flüssigem Ammoniak im Rohr entstehen β-Amino-hydrozimtsäure-amid, geringere Mengen Zimtsäureamid und wenig β-Amino-hydrozimtsäure (STOSIUS, PHILIPPI, *M.* **45**, 570). Beim Leiten von Zimtsäureäthylester und Ammoniak über Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd bei 490—500° entstehen Zimtsäurenitril, Äthylen und geringere Mengen Acetaldehyd und Wasserstoff (MAILHE, *Bl.* [4] **27**, 228; *A. ch.* [9] **13**, 223).

Geschwindigkeit der Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 30°: DASANNACHARYA, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **4** [1921], 199, 200. Einw. von Chlor und Äthylalkohol s. oben. Zimtsäureäthylester gibt mit Diazomethan in Äther 4-Phenyl-Δ^2-pyrazolin-carbonsäure-(3)-äthylester (v. AUWERS, CAUER, *A.* **470**, 302). Gibt bei der Umsetzung mit Kaliumcyanid in siedendem verdünntem Alkohol und Verseifung des Reaktionsprodukts mit Barytwasser Phenylbernsteinsäure (HIGGINBOTHAM, LAPWORTH, *Soc.* **121**, 53). Gleichgewicht der Reaktion mit Natriummalonester (H 582) unter verschiedenen Bedingungen: INGOLD, POWELL, *Soc.* **119**, 1978, 1980. Bei der Einw. von Rhodan auf Zimtsäureäthylester in Äther entstehen sehr geringe Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 153° (CHALLENGER, SMITH, PATON, *Soc.* **123**, 1055). Zimtsäureäthylester kondensiert sich mit Diacetonitril (E II **3**, 424) in Kaliumäthylat-Lösung zu N-Cinnamoyl-diacetonitril (S. 391); reagiert analog mit Benzoacetodinitril (Syst. Nr. 1290) (BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3424). Liefert beim Erhitzen mit Benzolsulfonsäurebenzylester auf 130° und nachfolgenden Verseifen mit alkoh. Natronlauge geringe Mengen höherschmelzende α-Benzyl-zimtsäure und α.β-Dibenzyl-zimtsäure $C_{23}H_{20}O_2$(?) (amorph; schmilzt unscharf bei 50—55°) (FÖLDI, *B.* **61**, 1615). Gibt beim Kochen mit Benzidin N.N'-Dicinnamoyl-benzidin (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1928**, 251). Beim Erhitzen mit 2-Amino-thiophenol auf 230—240° in Kohlendioxyd-Atmosphäre entsteht 3-Oxo-2-benzyl-2.3-dihydro-[benzo-1.4-thiazin] $C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot CO\\ S-\!\!-CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (MILLS, WHITWORTH, *Soc.* **1927**, 2748).

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 403. Wirkung auf das Blutbild bei Kaninchen: CLAESON, *C. r. Soc. Biol.* **95**, 1057; *Skand. Arch. Physiol.* **53**, 271; *C.* **1927** I, 474; **1928** I, 2419. — Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfumierungstechnik [Wien 1933], S. 124.

Kaliumverbindung s. oben. — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $2C_{11}H_{12}O_2 + SnCl_4$. F: 136° (HIEBER, *A.* **439**, 118). Sehr schwer löslich in Äthylenbromid, leicht in Nitrobenzol. Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid und Nitrobenzol: H.

Polymerer Zimtsäureäthylester $(C_{11}H_{12}O_2)_x$ (E I 229). Röntgenographische Untersuchung: KATZ, *Kautschuk* **1927**, 220.

Verbindung $C_{26}H_{21}O_3N$ (H 583). Ist als (nicht ganz einheitlicher) 1.2.6-Triphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester $C_{27}H_{23}O_3N$ (Syst. Nr. 1349) erkannt worden (AVERY, *Am. Soc.* **50**, 2514, 2518).

[1]) Vgl. dazu S. 297 Anm.

Verbindung $C_{26}H_{23}O_4N$ (H 583). Ist als β.γ.β'-Triphenyl-γ-cyan-pimelinsäure (Syst. Nr. 1016) erkannt worden (Avery, *Am. Soc.* **50**, 2514, 2518).

Zimtsäure-propylester, Propylcinnamat $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 583). Kp_{750}: 279° (Kailan, Albert, *M.* **72** [1939], 170). Viscosität bei ca. 20°: Vorländer, Walter, *Ph. Ch.* **118**, 13. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1526,0 kcal/Mol (Roth in *Landolt-Börnst.* H, 1612). Strömungsdoppelbrechung: V., W., *Ph. Ch.* **118**, 13; *Phys. Z.* **25**, 573; *C.* **1925** I, 617.

Zimtsäure-isopropylester, Isopropylcinnamat $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 268—270°; D^{18}: 1,017 (Vorländer, Walter, *Ph. Ch.* **118**, 12, 17). Viscosität und Strömungsdoppelbrechung bei ca. 20°: V., W., *Ph. Ch.* **118**, 12; *Phys. Z.* **25**, 573; *C.* **1925** I, 617.

Zimtsäure-butylester, Butylcinnamat $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Kp: 288—289°; D^{18}: 1,013 (Vorländer, Walter, *Ph. Ch.* **118**, 13, 17). Viscosität und Strömungsdoppelbrechung bei ca. 20°: V., W., *Ph. Ch.* **118**, 13; *Phys. Z.* **25**, 573; *C.* **1925** I, 617.

Zimtsäure-isobutylester, Isobutylcinnamat $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 583). Kp_{13}: 145°; D^{18}: 1,012 (Vorländer, Walter, *Ph. Ch.* **118**, 13, 17). Viscosität und Strömungsdoppelbrechung bei ca. 20°: Vo., W., *Ph. Ch.* **118**, 13; *Phys. Z.* **25**, 573; *C.* **1925** I, 617. — Relative Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: Vavon, Husson, *C. r.* **176**, 991. — Riecht balsamisch, an Ladanumharz erinnernd; über Verwendung in der Riechstoffindustrie vgl. F. Winter, Riechstoffe und Parfumierungstechnik [Wien 1933], S. 124.

Zimtsäure-isoamylester, Isoamylcinnamat $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$ (E I 229). Wirkung auf das Blutbild bei Kaninchen: Claeson, *C. r. Soc. Biol.* **95**, 1057; *Skand. Arch. Physiol.* **53**, 273; *C.* **1927** I, 474; **1928** I, 2419. — Riecht ambraartig, an Kakao erinnernd; über Verwendung in der Riechstoffindustrie vgl. F. Winter, Riechstoffe und Parfumierungstechnik [Wien 1933], S. 124.

Zimtsäure-allylester, Allylcinnamat $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (E I 230). Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol bei 16°: Lebedew, Kobljanski, Jakubtschik, Ж. **56**, 265; *Soc.* **127**, 422.

Zimtsäure-cyclohexylester, Cyclohexylcinnamat $C_{15}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_{11}$. F: 28°; Kp_{12}: 195°; D^{14}: 1,054 (unterkühlt) (Vorländer, Walter, *Ph. Ch.* **118**, 13, 17). Viscosität und Strömungsdoppelbrechung der unterkühlten Flüssigkeit bei ca. 20°: Vo., W., *Ph. Ch.* **118**, 13; *Phys. Z.* **25**, 573; *C.* **1925** I, 617. — Relative Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: Vavon, Husson, *C. r.* **176**, 991.

Zimtsäure-d-citronellylester, d-Citronellylcinnamat $C_{19}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. Über Vorkommen im äther. Öl von Leptospermum scoparium Forst. (Manukaöl) vgl. Gardner, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 529 T; *C.* **1926** I, 1483; Short, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 97 T; *C.* **1926** II, 2123.

Zimtsäure-l-menthylester, l-Menthylcinnamat $C_{19}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (H 583; E I 230). Zur Darstellung durch Erhitzen von Cinnamoylchlorid mit l-Menthol (H 583) vgl. McCluskey, Sher, *Am. Soc.* **49**, 452. — F: 38° (McC., Sh.). Kp_{28}: 234—237° (Sandborn, Marvel, *Am. Soc.* **48**, 1411); Kp_3: 174° (McC., Sh.). $[\alpha]_D^{25}$: —59,5° (Chloroform; p = 7,5) (S., M.); $[M]_D^{20}$: —218,5° (Benzol; c = 5) (McC., Sh.). — Geschwindigkeit der Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 30°: Dasannacharya, *Am. Soc.* **46**, 1636.

Cinnamat des Campholcarbinols (Campholalkohols) $C_{19}H_{26}O_2 =$

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot(CH_3)C\begin{cases}C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{cases}$$

B. Beim Erwärmen von Campholcarbinol (E II **6**, 54) mit Cinnamoylchlorid und Pyridin auf dem Wasserbad (Rupe, Fehlmann, *Helv.* **9**, 85). — Dickes, fast geruchloses Öl. Kp_{11}: 217°; $Kp_{0,5}$: 148° (R., F.). D_4^{20}: 1,0167; $[\alpha]_{656,3}^{20}$: + 32,43°; $[\alpha]_D^{20}$: + 41,25°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: + 49,06°; $[\alpha]_{486,1}^{20}$: + 64,93° (unverdünnt) (R., Perret, *Helv.* **9**, 105).

Cinnamat des Undecanaphthenols $C_{20}H_{28}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{11}H_{21}$. *B.* Aus Undecanaphthenol (E II **6**, 56) und Cinnamoylchlorid bei 50° (Komppa, *B.* **62**, 1568). — Dickes, fast geruchloses Öl. Erstarrt nicht bei —70°. Kp_7: 219—220°. D_4^{20}: 1,0022. n_α^{20}: 1,5325; n_β^{20}: 1,5373; n_β^{20}: 1,5533. — Gibt mit Brom in Chloroform ein dickflüssiges Additionsprodukt.

Zimtsäure-phenylester, Phenylcinnamat $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ (H 584; E I 230). *Darst.* Man erwärmt Zimtsäure mit 1 Mol Thionylchlorid 1 Stde. auf dem Wasserbad, kühlt, setzt 1 Mol Phenol hinzu, erhitzt 1 Stde. auf dem Dampfbad und führt die Reaktion durch kurzes Erhitzen auf dem Sandbad zu Ende; Reinigung erfolgt durch Destillation unter 15 mm Druck und Krystallisation aus Alkohol (Ausbeute bis 75%) (Womack, McWhirter, *Org. Synth.* **20** [1940], 77). — Bei der thermischen Zersetzung (H 584) entsteht außer Stilben

und Kohlendioxyd auch etwas Phenol (SKRAUP, BENG, *B.* **60**, 945). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln: REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* **4**, 248.

Zimtsäure-[4-chlor-phenylester], [4-Chlor-phenyl]-cinnamat $C_{15}H_{11}O_2Cl = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Cinnamoylchlorid und 4-Chlor-phenol bei 160° (SKRAUP, BENG, *B.* **60**, 946). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105° (SK., B.; ANSCHÜTZ, *B.* **60**, 1322). — Gibt beim Erhitzen auf 320—330° 4-Chlor-stilben, Kohlendioxyd und geringe Mengen Kohlenoxyd (SK., B.; A.).

Zimtsäure-[4-brom-phenylester], [4-Brom-phenyl]-cinnamat $C_{15}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_4Br$. Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (ANSCHÜTZ, *B.* **60**, 1322). — Liefert beim Erhitzen auf höhere Temperatur 4-Brom-stilben, Kohlendioxyd und geringe Mengen Kohlenoxyd.

Zimtsäure-[2-nitro-phenylester], [2-Nitro-phenyl]-cinnamat $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 84,5° (ANSCHÜTZ, *B.* **60**, 1322).

Zimtsäure-[4-nitro-phenylester], [4-Nitro-phenyl]-cinnamat $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Nadeln. F: 146° (ANSCHÜTZ, *B.* **60**, 1322). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.

Zimtsäure-m-tolylester, m-Tolylcinnamat $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (H 584). *B.* Aus m-Kresol und Cinnamoylchlorid auf dem Wasserbad (v. AUWERS, FRÜHLING, *A.* **422**, 221). — Nadeln (aus Äther). F: 65°. — Zerfällt bei langsamem Erhitzen in 3-Methyl-stilben und Kohlendioxyd (v. AU., F.). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 403.

Zimtsäure benzylester, Benzylcinnamat $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (H 584; E I 231). *B.* Durch Kondensation von Benzylacetat mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natrium in siedendem Benzol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Wasser (SCHEIBLER, FRIESE, *A.* **445**, 157). — *Darst.* Durch Erhitzen von Benzylchlorid mit überschüssigem Natriumcinnamat in Wasser auf 110—115° (vgl. H 584) (GOMBERG, BUCHLER, *Am. Soc.* **42**, 2065) oder von Natriumcinnamat mit überschüssigem Benzylchlorid in Gegenwart von etwas Diäthylamin auf 130—140° (VOLWILER, VLIET, *Am. Soc.* **43**, 1674). — F: 35—36° (MANTA, *Bl.* [4] **53** [1933], 1285), 33—34° (VOL., VL.), 30° (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 13, 17). Kp_{22}: 228—230° (VOL., VL.). D^{15}: 1,109 (unterkühlt) (VOR., W.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **1927**, 782. Viscosität und Strömungsdoppelbrechung von unterkühltem Zimtsäurebenzylester bei ca. 20°: VOR., W., *Ph. Ch.* **118**, 13; *Phys. Z.* **25**, 573; *C.* **1925** I, 617. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Kalilauge in Alkohol + Aceton bei 20°: VOL., VL., *Am. Soc.* **43**, 1676. — Geht im menschlichen Organismus nach oraler Einnahme in Hippursäure über (SNAPPER, GRÜNBAUM, STURKOP, *Bio. Z.* **155**, 172; *C.* **1925** I, 702). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 404; vgl. a. GAINSBOROUGH, JORY, *Lancet* **216**, 1142; *C.* **1929** II, 1177. Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfumierungstechnik [Wien 1933], S. 124; vgl. a. CLEMENTE, *C.* **1927** II, 1405.

Zimtsäure-[γ-phenyl-propylester] $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot C_6H_5$ (H 584). Riecht kräftig balsamisch; Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfumierungstechnik [Wien 1933], S. 124.

Zimtsäure-carvacrylester, Carvacrylcinnamat $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle. F: 65—66° (FOOTE, *C.* **1929** I, 242). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Zimtsäure-thymylester, Thymylcinnamat $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$ (H 584). Spaltet beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Kohlendioxyd ab (ANSCHÜTZ, *B.* **60**, 1321). Lagert sich bei 48-stdg. Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol unterhalb 20° in 4-Cinnamoyl-thymol (E II 8, 229) um (ROSENMUND, SCHNURR, *A.* **460**, 80, 83).

Koprosterin-cinnamat $C_{36}H_{54}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{27}H_{47}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Dihydrocholesterin-cinnamat $C_{36}H_{54}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{27}H_{47}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Zimtsäure-cinnamylester, Cinnamylcinnamat, Styracin $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (H 585). *B.* Neben anderen Produkten bei längerer Einw. von Aluminiumäthylat auf Zimtaldehyd in absol. Äther, zuletzt auf dem Wasserbad (ENDOH, *R.* **44**, 871, 873). — Riecht balsamisch, etwas blumig; Verwendung in der Riechstoffindustrie: F. WINTER, Riechstoffe und Parfumierungstechnik [Wien 1933], S. 124; vgl. a. CLEMENTE, *C.* **1927** II, 1405.

Zimtsäure-tetralyl-(6)-ester, Tetralyl-(6)-cinnamat $C_{19}H_{18}O_2 =$
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_3{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}$. *B.* Aus Tetralol-(6) (E II 6, 536) und Cinnamoylchlorid in Pyridin (THOMS, KROSS, *Ar.* **1927**, 341). — Nadeln (aus Eisessig oder Benzol + Benzin). F: 77,5°. Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

Cholesterin-cinnamat $C_{36}H_{52}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{27}H_{45}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Sitosterin-cinnamat $C_{38}H_{56}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{29}H_{49}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Stigmasterin-cinnamat $C_{38}H_{54}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{29}H_{47}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

Lupeol cinnamat $C_{39}H_{56}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{30}H_{49}$ (H 585; E I 231 als $C_{40}H_{56}O_2$ aufgeführt). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. die bei Lupeol (E II 6, 571) zitierte Literatur.

Zimtsäure-β-naphthylester, β-Naphthylcinnamat $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$ (H 585). Geht beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von Kohlendioxyd und geringen Mengen Kohlenoxyd in 2-Styryl-naphthalin über (SELDEN, Dissert. [Erlangen 1888], S. 10; ANSCHÜTZ, *B.* 60, 1321).

Ergosterin-cinnamat $C_{37}H_{50}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{28}H_{43}$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

2-Cinnamoyloxy-1-[α-phenyl-propyl]-3-benzyliden-cyclohexen-(1) $C_{31}H_{30}O_2 =$

$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2$
$C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot C$——$CH_2$——$CH_2$

B. Durch Umsetzung von 1.3-Dibenzyliden-cyclohexanon-(2) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Cinnamoylchlorid (MANOLESCO, *C. r.* 172, 1362). — Krystalle. F: 122—123°. Sehr schwer löslich in Äther, löslich in heißem Benzol. — Gibt bei der Verseifung Zimtsäure und ein nicht krystallisierendes Öl.

β-Cinnamoyloxy-β'-dimethylamino-diäthyläther, Cinnamat des Dimethylaminoäthylglykols $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid $C_{15}H_{21}O_3N + HCl$. *B.* Aus β-Oxy-β'-dimethylamino-diäthyläther und Cinnamoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] 41, 1052). Sehr hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther). Die wäßr. Lösung reagiert neutral. Wirkt anästhetisch.

[β-Dimethylamino-äthyl]-[β-cinnamoyloxy-β-methyl-butyl]-äther $C_{18}H_{27}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C(C_2H_5)(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. *B.* Aus [β-Dimethylamino-äthyl]-[β-oxy-β-methyl-butyl]-äther und Cinnamoylchlorid in Benzol (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] 41, 1056). Krystallisiert nicht. Wirkt anästhetisch.

cis-Chinit-dicinnamat $C_{24}H_{24}O_4 = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O)_2C_6H_{10}$. *B.* Neben trans-Chinit-dicinnamat bei der Einw. von Cinnamoylchlorid auf cis-Chinit (E II 6, 747) bei Gegenwart von Pyridin in kaltem Chloroform (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* 189, 189; *Bl.* [4] 45, 859). — F: 122° (Maquennescher Block). Leichter löslich als trans-Chinit-dicinnamat.

trans-Chinit-dicinnamat $C_{24}H_{24}O_4 = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O)_2C_6H_{10}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol). F: 189° (Maquennescher Block) (PALFRAY, ROTHSTEIN, *C. r.* 189, 189; *Bl.* [4] 45, 860). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Benzol.

Guajacolcinnamat, Styracol $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (H 585). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 404.

3.4-Dicinnamoyloxy-toluol, Homobrenzcatechin-dicinnamat $C_{25}H_{20}O_4 = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_3$ (H 586). F: 148—149° (ROSENMUND, BOEHM, *A.* 1926, 459).

3.4-Dicinnamoyloxy-1.6-diphenyl-hexadien-(1.5), Hydrocinnamoin-dicinnamat $C_{36}H_{30}O_4 = [C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH:CH\cdot C_6H_5)—]_2$. *B.* Aus Hydrocinnamoin (E II 6, 1006) und Cinnamoylchlorid in Pyridin bei mehrtägigem Aufbewahren (KUHN, WINTERSTEIN, *Helv.* 11, 104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.

Dulcit-hexacinnamat, Hexacinnamoyldulcit $C_{60}H_{50}O_{12} = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH(O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)]_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dulcit und Cinnamoylchlorid bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform (ZELLNER, *M.* 48, 484). — Krystallpulver (aus Essigester). F: 232—233°.

Zimtsäure-[α-chlor-benzylester], [α-Chlor-benzyl]-cinnamat $C_{16}H_{13}O_2Cl = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CHCl\cdot C_6H_5$. *B.* Aus je 1 Mol Benzaldehyd und Cinnamoylchlorid bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 653, 655). — Krystalle (aus Ligroin). F: 80°.

[α-Chlor-4-brom-benzyl]-cinnamat $C_{16}H_{12}O_2ClBr = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CHCl\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus je 1 Mol 4-Brom-benzaldehyd und Cinnamoylchlorid bei Zimmertemperatur (FRENCH, ADAMS, *Am. Soc.* 43, 653, 655). — Krystalle (aus Ligroin). F: 92—93°.

3-Cinnamoyloxymethyl-d-campher, Cinnamat des [d-Campheryl-(3)]-carbinols (Camphylcarbinols) $C_{20}H_{24}O_3 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus [d-Campheryl-(3)]-carbinol (E II 8, 28) und Cinnamoylchlorid in Pyridin (RUPE, SCHAERER, *Helv.* 8, 862). — Sehr dickflüssiges Öl. Siedet im Hochvakuum bei 145°. D_4^{20}: 1,1004. $[\alpha]_D^{20}$: +46,06° (unverdünnt),

+ 21,8° (Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Substanz und in Benzol-Lösung: R., SCH. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

Zimtsäure-[4-brom-phenacylester], [4-Brom-phenacyl]-cinnamat $C_{17}H_{13}O_3Br = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4.ω-Dibrom-acetophenon und Natriumcinnamat in siedendem verdünntem Alkohol (JUDEFIND, REID, *Am. Soc.* **42**, 1048). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 145,6—146°. Löslichkeit in 73%igem Alkohol: J., R.

Alizarin-2-cinnamat, 2-Cinnamoyl-alizarin $C_{23}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Thionylalizarin (E II 8, 490) mit Zimtsäure oder Zimtsäureanhydrid in Nitrobenzol auf 170° (GREEN, *Soc.* **1927**, 2932). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 209°.

Essigsäure-zimtsäure-anhydrid $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (H 586). Bei der Umsetzung von Natriumcinnamat mit 1 Mol Acetylchlorid erhielten AUTENRIETH, THOMAE (*B.* **57**, 426, 433) je nach den Bedingungen Zimtsäureanhydrid und Zimtsäure oder ein Öl, das beim Aufbewahren in Zimtsäureanhydrid und Acetanhydrid überging [1]).

Zimtsäure-anhydrid $C_{18}H_{14}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO)_2O$ (H 586; E I 232). *B.* Beim Kochen von Zimtsäure mit $^1/_2$ Mol Oxalylchlorid in Benzol oder ohne Lösungsmittel (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 607). — Verharzt beim Bestrahlen mit Sonnenlicht teilweise unter Auftreten von Zimtaldehyd-Geruch und Bildung geringer Mengen Benzoesäure (STOBBE, *B.* **58**, 2863).

Cinnamoyl-[l(—)-äpfelsäure]-diäthylester $C_{17}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von l(—)-Äpfelsäure-diäthylester mit Cinnamoylchlorid (FREUDENBERG, NOË, *B.* **58**, 2403). — Hellgelbes Öl. Kp_2: 195°. D^{20}: 1,145; D^{100}: 1,079. $[\alpha]_{578}^{20}$: +2,11°; $[\alpha]_{578}^{100}$: —4,20°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +3,57°; $[\alpha]_{546,1}^{100}$: —3,85° (unverdünnt).

Zimtsäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 586). Pharmakologisches Verhalten: KUWAHATA, OCHIAI, NUKITA, zit. bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 407.

Zimtsäure-[γ-diäthylamino-propylester] $C_{16}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. Flüssig (WARREN, *J. am. pharm. Assoc.* **12** [1923], 516). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 406; vgl. a. HOOPER, BECKER, *C.* **1925** II, 950. — Hydrochlorid, Apothesin $C_{16}H_{23}O_2N + HCl$. Körniges Pulver. F: 135°; löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform; die wäßr. Lösung reagiert neutral (ANONYMUS, *Chem. Abstr.* **14** [1920], 3500). Wurde als Lokalanästhetikum (Ersatz für Novocain) verwendet (ANONYMUS; SHIELDS, *Chem. Abstr.* **12** [1918], 1076). Gibt mit konz. Schwefelsäure und einer Spur Formaldehyd nach einiger Zeit eine bräunliche Rosafärbung, die allmählich in ein intensives Mahagonibraun übergeht (WARREN); weitere Nachweisreaktionen: W., *J. am. pharm. Assoc.* **12**, 518, 521; ANONYMUS. — Pikrat. F: 110,5—111,5° (ANONYMUS, *Chem. Abstr.* **14**, 3501). — Antimonyltartrat $C_{16}H_{23}O_2N + (SbO)C_4H_5O_6$ (BRAHMACHARI, *C.* **1925** II, 2067).

Dicinnamoylperoxyd $C_{18}H_{14}O_4 = [C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O—]_2$. *B.* Aus Cinnamoylchlorid und 5%igem Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Pyridin in Aceton (GELISSEN, D.R.P. 480362; *C.* **1929** II, 2831; *Frdl.* **16**, 374). — Nadeln (aus Aceton). F: 144° (G.; BÖESEKEN, G., *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 460; *C.* **1926** I, 6). — Gegen Wasser beständig (B., G.). Liefert beim Kochen mit Chloroform nicht näher beschriebene 2- und 4-Trichlormethyl-zimtsäure (G.).

Zimtsäure-chlorid, Cinnamoylchlorid $C_9H_7OCl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COCl$ (H 587; E I 233). *B.* Bei der Destillation von Allozimtsäurechlorid (JONES, MASON, *Am. Soc.* **49**, 2533; vgl. LOHAUS, *J. pr.* [2] **119**, 235). — *Darst.* Durch Behandlung von Zimtsäure mit einem Gemisch aus Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid (GASTALDI, *G.* **51** II, 301 Anm. 1). Durch Kochen von Natriumcinnamat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 606). — Kp_{16}: 147° (BORSCHE, PETER, *A.* **453**, 153); Kp_2: 101° (J., M., *Am. Soc.* **49**, 2534).

Cinnamoylchlorid gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat unter Zusatz von Chinolin, Thiochinanthren oder geschwefeltem Chinolin in Xylol bei 122° und 560 mm Druck Zimtaldehyd und geringe Mengen Zimtsäure (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **56**, 1483). Liefert bei der Behandlung mit überschüssigem Benzol und Aluminiumchlorid (vgl. E I 233) bei Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff nur β.β-Diphenyl-propiophenon und geringere Mengen β.β-Diphenyl-propionsäure (McKENZIE, BARROW, *Soc.* **119**, 72). Analog der Umsetzung mit Anisol bzw. o-Kresol und Aluminiumchlorid (H 587) verlaufen auch die Umsetzungen mit p-Kresolmethyläther (SIMONIS, LEAR, *B.* **59**, 2911), 4-Methoxy-o-xylol (SI., DANISCHEWSKY, *B.* **59**, 2918; v. AUWERS, RISSE, *B.* **64** [1931], 2216, 2221), 4-Methoxy-m-xylol (SI., D.), Resorcin (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 110; *C.* **1928** II, 1885), Resorcindimethyläther und -diäthyläther (SI., LEAR, *B.* **59**, 2912; SI., D., *B.* **59**, 2916; v. AU., R.), Hydrochinondimethyläther (SI., D., *B.* **59**, 2915) und Hydrochinondiäthyläther (SI., LEAR, *B.* **59**, 2912) in Gegenwart

[1]) Vgl. a. den Artikel Essigsäure-benzoesäure-anhydrid, S. 146.

von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder Nitrobenzol unter Bildung entsprechender Chalkonderivate, wobei unter bestimmten Bedingungen auch Hydrolyse von Phenoläthergruppen eintritt. Cinnamoylchlorid gibt mit Phloroglucin in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 5.7-Dioxy-flavanon, wenig 2′.4′.6′-Trioxy-chalkon, 2.4.6-Tricinnamoyl-phloroglucin (E II 8, 598) und geringe Mengen anderer Produkte (SHINODA, SATO, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 111; *C.* **1928** II, 1885; K. W. ROSENMUND, M. ROSENMUND, *B.* **61**, 2611). Liefert mit Diazomethan in Äther eine gelbliche krystalline Substanz, die beim Aufbewahren ölig wird und beim Abkühlen einer Lösung in Petroläther gelbe Prismen (F: 77—78°) gibt (BRADLEY, SCHWARZENBACH, *Soc.* **1928**, 2909). Zur Umsetzung mit Natriumacetessigester (E I 233) vgl. noch BORSCHE, PETER, *A.* **458**, 153; beim Behandeln von 2 Mol Natriumacetessigester mit 1 Mol Cinnamoylchlorid, Zerlegen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure und nachfolgenden Destillieren unter vermindertem Druck erhält man eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$ (s. u.) (B., P., *A.* **458**, 154). Cinnamoylchlorid gibt beim Erwärmen mit 2-Amino-thiophenol und Natriumäthylat-Lösung 2-Styryl-benzthiazol (MILLS, WHITWORTH, *Soc.* **1927**, 2748).

Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$, vielleicht 6-Methyl-4-phenyl-3.4-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(5)-äthylester

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \;| \qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ OC\text{———}O\text{———}C\cdot CH_3 \end{array}$$

. *B.* s. o. — Prismen (aus Methanol). F: 80° (BORSCHE, PETER, *A.* **458**, 154). — Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge oder mit verd. Salzsäure und Eisessig β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure.

Zimtsäure-bromid, Cinnamoylbromid $C_9H_7OBr = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COBr$ (E I 233). *B.* Durch Kochen von Natriumcinnamat mit 1,2—1,5 Mol Oxalylbromid in Benzol (ADAMS, ULICH, *Am. Soc.* **42**, 609). — F: 47—48°. Kp_{40}: 180—184°.

Zimtsäure-amid $C_9H_9ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 587; E I 233). Zur Bildung durch Einw. von Ammoniak auf Zimtsäureäthylester (E I 233) vgl. STOSIUS, PHILIPPI, *M.* **45**, 570. — F: 147—148° (YATHIRAJA, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 57; *C.* **1926** I, 70; KOBAYASHI, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **6**, 195; *C.* **1928** I, 1030). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: STOBBE, *B.* **58**, 2860. — Geht bei monatelanger Bestrahlung mit Sonnenlicht in α-Truxillsäure-diamid über (STOBBE, *B.* **58**, 2860, 2863). Schwer verseifbar (STOSIUS, PH.); Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Natronlauge und Schwefelsäure bei 100°: Y., SU., *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 65. Gibt beim Kochen mit 2 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzen mit kalter verdünnter Schwefelsäure Zimtsäurenitril (WILSON, HYSLOP, *Soc.* **123**, 2615); bei der analogen Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid entsteht ein braunes, zähflüssiges Öl, das bei der Destillation verharzt (MAXIM, *A. ch.* [10] **9**, 107). — $C_9H_9ON + HCl$. Gelbe Tafeln. F: 147° (Zers.) (KOBAYASHI).

Zimtsäure methylamid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ (H 587; E I 233). *B.* Beim Erwärmen von Zimtaldoxim-N-methyläther mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* **1926**, 2415). Aus Zimtsäureäthylester und Methylamin in wäßr. Methanol (B., D.).

Zimtsäure-diäthylamid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$ (H 588). Gibt mit Äthylmagnesiumbromid in siedendem Äther oder Äther + Benzol β-Phenyl-n-valeriansäure-diäthylamid; reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von β.β-Diphenyl-propionsäure-diäthylamid (MAXIM, *A. ch.* [10] **9**, 103).

[Cinnamoyl-l(+)-asparaginsäure]-diäthylester $C_{17}H_{21}O_5N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Cinnamoylchlorid in absol. Äther auf [l(+)-Asparaginsäure]-diäthylester in Pyridin anfangs bei 0°, später bei 20° (FREUDENBERG, NOË, *B.* 58, 2406). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 72°. D_4^{20} (unterkühlt): 1,154; D_4^{100}: 1,099 (F., N., *B.* 58, 2404). $[\alpha]_{578}^{20}$: +7,97°; $[\alpha]_{578}^{100}$: +6,16°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +9,04°; $[\alpha]_{546,1}^{100}$: +6,82° (unverdünnt). Rotationsdispersion von Lösungen in Ameisensäure bei 18° und 22°: F., N. In Pyridin ist bei Konzentrationen bis zu 54% keine optische Drehung wahrzunehmen.

β-Cinnamoylimino-butyronitril bzw. **β-Cinnamoylamino-crotonsäurenitril (N-Cinnamoyl-diacetonitril)** $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$ bzw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CN$. *B.* Aus Diacetonitril (E II 3, 424) durch Einw. von Cinnamoylchlorid und Pyridin in Äther oder besser durch Umsetzung mit Zimtsäureäthylester in Kaliumäthylat-Lösung (BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3424). — Tafeln (aus Methanol oder Eisessig). F: 191—192°. — Gibt mit Brom in Chloroform N-[α-Brom-cinnamoyl]-diacetonitril (S. **399**). Gibt beim Erwärmen mit 1n-Natronlauge Zimtsäure, beim Kochen mit konz. Salzsäure auch etwas Zimtsäure-amid. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin.

Zimtsäure-amidjodid $C_9H_9NI_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CI_2\cdot NH_2$. (H 589). Ist wahrscheinlich analog Benzamidjodid (S. 195) als Dihydrojodid des Zimtsäurenitrils aufzufassen (vgl. HANTZSCH, *B.* **64** [1931], 667).

Zimtsäure-iminoäthyläther $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. — Hydrochlorid $C_{11}H_{13}ON + HCl$. *B.* Bei 2—4-wöchiger Einw. von Alkohol und Chlorwasserstoff auf Zimtsäurenitril in Äther (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 1597, 1603). Wird durch Wasser erst beim

Erwärmen in Zimtsäureäthylester und Ammoniumchlorid gespalten. Geht beim Schütteln oder Rühren mit 3 Mol Kaliumcarbonat-Lösung und 10 Tln. Äther in eine Verbindung $C_{22}H_{26}O_2N_2$ (s. u.) über.

Verbindung $C_{22}H_{26}O_2N_2$. Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 1597. Das Mol.-Gew. ist in Methylenchlorid ebullioskopisch bestimmt. — *B.* s. o. — Nadeln. Schmilzt unscharf bei 100—110° (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 1604). Leicht löslich in Alkohol, Methylenchlorid und Chloroform, schwer in Benzol, Äther und Wasser. Reagiert schwach sauer. — Liefert beim Behandeln mit Mineralsäuren Salze des *β*-Amino-hydrozimtsäure-äthylesters.

Zimtsäure-nitril, Styrylcyanid $C_9H_7N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CN$ (H 589; E I 234). *B.* Bei kurzem Erhitzen von *β*-Zimtaldoxim-O-[2.4-dinitro-phenyläther] (E II 7, 279) mit 5%iger alkoholischer Kalilauge (BRADY, TRUSZKOWSKI, *Soc.* **125**, 1093). Beim Leiten von Zimtsäureäthylester und Ammoniak über Aluminiumoxyd oder Thoriumoxyd bei 490—500° (MAILHE, *Bl.* [4] **27**, 228; *A. ch.* [9] **13**, 223). — F: 18° (WILSON, HYSLOP, *Soc.* **123**, 2615). Kp: 257—258°; Kp_{60}: 170—172° (W., HY.); Kp_{18}: 135° (v. AUWERS, OTTENS, *B.* 58, 2071). $D_4^{20,2}$: 1,0304; $n_\alpha^{20,2}$: 1,5854; $n_{587,56}^{20,2}$: 1,5947; $n_\beta^{20,2}$: 1,6193 (v. AU., O.); $D_4^{15,2}$: 1,0374; $n_\alpha^{15,2}$: 1,5917; $n_D^{15,2}$: 1,6009; $n_\beta^{15,3}$: 1,6282; $n_\gamma^{15,2}$: 1,6537 (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 1596).

Gibt beim Leiten über Nickel im Wasserstoffstrom bei 250° Cinnamylamin und geringe Mengen Hydrocinnamylamin sowie Benzol und Homologe (MAILHE, *Bl.* [4] **27**, 228; *A. ch.* [9] **13**, 223). Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Chlorwasserstoff in Äther und Verseifung des Reaktionsprodukts mit warmem Wasser Zimtaldehyd (STEPHEN, *Soc.* **127**, 1877). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser oder verd. Alkohol entstehen Hydrozimtsäurenitril und eine in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 212—212,5° (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 2335). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln: REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* **4**, 248. Gibt beim Sättigen mit Chlorwasserstoff in siedender methylalkoholischer Lösung Zimtsäuremethylester, in siedender äthylalkoholischer Lösung Zimtsäureäthylester und geringere Mengen Zimtsäureamid (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 177).

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 408. Riecht angenehm und schmeckt süß (WILSON, HYSLOP, *Soc.* **123**, 2616).

Monohydrochlorid $C_9H_7N + HCl$. *B.* Aus Zimtsäurenitril und Chlorwasserstoff in Äther (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 1603). Hygroskopisches Pulver. — Dihydrojodid $C_9H_7N + 2HI$. Vgl. Zimtsäureamidjodid (S. 391).

α-Benzilmonoxim-cinnamat, O-Cinnamoyl-α-benzilmonoxim $C_{23}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzilmonoxim (E II 7, 678) und Cinnamoylchlorid in Pyridin + wenig Chloroform (MEISENHEIMER, ZIMMERMANN, v. KUMMER, *A.* **446**, 228). — Scheidet sich aus der Reaktionslösung in Krystallen mit 1 $CHCl_3$ aus, die an der Luft das Chloroform langsam abgeben; F: ca. 100°. Nadeln (aus Alkohol); F: 117°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther. — Beim Aufbewahren mit 10%iger Natronlauge entstehen Benzoesäure und Zimtsäure.

Zimthydroxamsäure, N-Cinnamoyl-hydroxylamin $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bzw. desmotrope Form (H 589). *B.* Aus Cinnamoylchlorid und Hydroxylamin in Benzol unter Eiskühlung (JONES, MASON, *Am. Soc.* **49**, 2534). — F: 119,5°.

Zimthydroxamsäure-benzoat, O-Benzoyl-N-cinnamoyl-hydroxylamin $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form (H 589). *B.* Aus Zimthydroxamsäure und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Essigsäure unter Eiskühlung (JONES, MASON, *Am. Soc.* **49**, 2535). — F: 156,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther. — $NaC_{16}H_{12}O_3N$. — $KC_{16}H_{12}O_3N$. 2,5 g lösen sich bei Zimmertemperatur in ca. 150 g Wasser; die Lösung scheidet beim Erwärmen auf 40—45° geringe Mengen einer in siedender Alkalilauge unlöslichen, bei 152° schmelzenden Verbindung (Krystalle aus Essigester oder Benzol) aus, die auch beim Behandeln von Dizimthydroxamsäure mit Sodalösung erhalten wird.

Zimthydroxamsäure-cinnamat, O.N-Dicinnamoyl-hydroxylamin, Dizimthydroxamsäure $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form (H 590). Verhalten gegen Sodalösung s. im vorangehenden Artikel.

Zimthydroximsäurechlorid, Zimthydroxamsäurechlorid $C_9H_8ONCl = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CCl:N\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Nitrosylchlorid auf *β*(?)-Zimtaldoxim in Äther unter Kühlung (RHEINBOLDT, *A.* **451**, 178). — Nadeln (aus Ligroin). F: 98°. — Wird durch Eisenchlorid und Natronlauge violettrot gefärbt.

N-Chloracetyl-N'-cinnamoyl-hydrazin $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Zimtsäurehydrazid (H 591) und Chloracetylchlorid in siedendem Benzol (VAN ALPHEN, *R.* 48, 419). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Löslich in Alkohol, schwer löslich

in Äther und Petroläther, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Aceton und Kaliumcarbonat im Rohr auf 100° 5-Oxo-2-styryl-Δ^2-dihydro-1.3.4-oxdiazin $OC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot N}{CH_2\cdot O}{>}C\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 4549).

Zimtsäureazid, Cinnamoylazid $C_9H_7ON_3 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot N_3$ (H 591). Zur Bildung aus Cinnamoylchlorid und Natriumazid vgl. JONES, MASON, *Am. Soc.* 49, 2531. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser bis fast zum Sieden N.N'-Distyryl-harnstoff (E II 7, 228).

b) ***cis-Zimtsäure*** (Allozimtsäure [68°-Säure] und Isozimtsäuren [58°-Säure und 42°-Säure]) $C_9H_8O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CH}{HO_2C\cdot CH}$ (H 591; E I 235). EISENLOHR, HASS (*Ph. Ch.* [A] **173** [1935], 249—264) und EISENLOHR, METZNER (*Ph. Ch.* [A] **178** [1937], 339—349) ziehen namentlich aus der Tatsache, daß Lösungen der verschiedenen cis-Zimtsäuren nach Übersättigung mit cis-Zimtsäure-Schmelzen jeweils die in Lösung vorgelegte Zimtsäure ausscheiden, den Schluß, daß die Lösungen der cis-Zimtsäure-Modifikationen verschieden sind. Sie erklären die Existenz verschiedener Modifikationen durch „Rotationsisomerie" (vgl. a. H. A. STUART, Molekülstruktur [Berlin 1934], S. 97, 98; B. EISTERT, Chemismus und Konstitution, Bd. I [Stuttgart 1948], S. 69), auch „Atropisomerie" genannt (vgl. R. KUHN in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 810), führen sie also auf verschiedenes Azimut der einfach gebundenen Substituenten zurück. Über die Stereochemie der cis-Zimtsäuren vgl. a. JARETZKY, *Öst. Chemiker-Ztg.* 44, 241; *C.* **1942** I, 1613. — Das Vorliegen polymorpher Modifikationen wird in neuerer Zeit von WEYGAND, BAUMGÄRTEL (*B.* **65** [1932], 693; vgl. a. C. WEYGAND, Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Krystalle [Leipzig 1941], S. 67, 102, 120, 121), BIILMANN, KLIT (*Math.-fys. Medd. danske Vid. Selsk.* **12** [1932], Nr. 4, S. 26, 47; *C.* **1933** I, 1568) und J. MEYER (*Ph. Ch.* [A] **174** [1935], 77; M., PFAFF, *Z. anorg. Ch.* **222** [1935], 387) auf Grund von Untersuchungen an Schmelzflüssen, von ROBINSON, JAMES (*Soc.* **1933**, 1453) auf Grund der gleichen Geschwindigkeiten bei der Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Bromwasserstoff angenommen; vgl. a. A. WASSERMANN in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 760.

Die Anzahl der bekannten cis-Zimtsäure-Modifikationen hat sich auf 4 erhöht; eine sehr unbeständige, bei 32° schmelzende Modifikation, die sehr rasch in die 42°-Säure übergeht, tritt manchmal in stark gekühlten cis-Zimtsäure-Schmelzen neben der 42°-Säure auf (WEYGAND, BAUMGÄRTEL, *B.* **65** [1932], 694, 695) und wurde von EISENLOHR, HASS (*Ph. Ch.* [A] **173** [1935], 253 Anm. 2) einmal bei der Hydrierung von Phenylpropiolsäure erhalten.

Bildung von cis-Zimtsäuren. Durch Hydrierung von Phenylpropiolsäure in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in neutraler wäßriger Lösung (STOBBE, STEINBERGER, *B.* **55**, 2238), in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in Äther (OTT, SCHRÖTER, *B.* **60**, 640), in Gegenwart von auf Stärke niedergeschlagenem kolloidem Palladium in Essigester (BOURGUEL, *C. r.* **180**, 1754; *Bl.* [4] **45**, 1074) oder in Alkohol (MANTA, *Bl.* [4] **53** [1933], 1280) oder in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol, neben trans-Zimtsäure (MANTA). Man erhält hierbei je nach der Art der Aufarbeitung und je nach dem Keimgehalt der Laboratoriumsluft die 42°-Säure, die 58°-Säure oder die 68°-Säure (BOURGUEL; MANTA), die 58°-Säure (WEYGAND, BAUMGÄRTEL, *B.* **65** [1932], 693), die 58°-Säure oder die 68°-Säure (ROBINSON, JAMES, *Soc.* **1933**, 1453; EISENLOHR, HASS, *Ph. Ch.* [A] **173** [1935], 252) oder nur die 68°-Säure (STOBBE, STEINBERGER; OTT, SCHRÖTER; J. MEYER, PUKALL, *Ph. Ch.* [A] **145**, 365; Ro., J.; EI., H., *Ph. Ch.* [A] **173**, 252). Nicht näher bezeichnete cis-Zimtsäure entsteht in wechselnden Mengen bei der Ultraviolett-Bestrahlung von trans-Zimtsäure in Benzol (vgl. E I 235) (STOBBE, STEINBERGER, *B.* **55**, 2228), beim Bestrahlen wäßriger oder salzsaurer Lösungen und Suspensionen von trans-Zimtsäure mit Sonnenlicht (STO., LEHFELDT, *B.* **58**, 2416, 2417) und beim Bestrahlen von fester β-Truxinsäure oder von β-truxinsaurem Natrium mit ultraviolettem Licht (STO., L., *B.* **58**, 2418, 2420). Zur Bildung von cis-Zimtsäure durch Reduktion von Allo-β-brom-zimtsäure mit Zinkstaub und Alkohol (H 592) vgl. noch SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* **127**, 1871. Gemische aus der 68°-Säure und der 58°-Säure entstehen neben anderen Produkten beim Kochen von $\alpha.\alpha'$-Dibrom-β-phenyl-glutarsäure-dimethylester oder von α-Brom-β-phenyl-butyrolacton-γ-carbonsäure-äthylester mit methylalkoholischer Kalilauge (HAERDI, THORPE, *Soc.* **127**, 1242, 1243).

Physikalische Eigenschaften von cis-Zimtsäuren[1]). Krystallisationsgeschwindigkeit von 68°-, 58°- und 42°-Säure: WEYGAND, BAUMGÄRTEL, *B.* **65** [1932], 695. Krystallisations-

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] veröffentlichte Angaben sind berücksichtigt, sofern sie sich auf alle drei cis-Zimtsäuren erstrecken oder zum Verständnis der obenstehenden Ausführungen über die Konstitution notwendig erscheinen.

geschwindigkeit und Kernbildung in den Schmelzen von 68°-, 58°- und 42°-Säure: BIILMANN, KLIT, *Math.-fys. Medd. danske Vid. Selsk.* **12**, Nr. 4, S. 26, 34; *C.* **1933** I, 1568. Verbrennungswärme von 68°-Säure: 1046,5, von 58°-Säure: 1044,1, von 42°-Säure: 1042,8 kcal/Mol bei konstantem Volumen (EISENLOHR, HASS, *Ph. Ch.* [A] **173** [1935], 261; EI., METZNER, *Ph. Ch.* [A] **178** [1937], 343, 344). Dipolmoment der 68°-, 58°- und 42°-Säure: 1,12 D (verd. Lösung in Benzol; unter Berücksichtigung des Ultrarotglieds ermittelt) (EI., H., *Ph. Ch.* [A] **173**, 254, 258). Bei 10,5° lösen sich in 10 cm³ Petroläther (Kp: 30—40°) ca. 0,20, in 10 cm³ Petroläther (Kp: 60—70°) ca. 0,35 g 68°-Säure (STOBBE, STEINBERGER, *B.* **55**, 2239). Mol.-Gew.-Bestimmung der 68°-Säure in Dioxan (kryoskopisch) und in Benzol oder Äther (durch isotherme Destillation) und der 42°-Säure in Dioxan und in Benzol (kryoskopisch): EISENLOHR, HASS, *Ph. Ch.* [A] **173**, 258. Thermische Analyse der binären Systeme von trans-Zimtsäure mit 68°-Säure [Eutektikum bei 58° [1]) und 73,5% cis-Säure]: EI., H., *Ph. Ch.* [A] **173**, 262; EI., METZNER, *Ph. Ch.* [A] **178**, 347; mit 58°-Säure (Eutektikum bei 51° und 86% cis-Säure) und mit 42°-Säure (Mischkrystallbildung mit Mischungslücke bei 70—90% cis-Säure): EI., M., *Ph. Ch.* [A] **178**, 346, 347. Thermodynamische Dissoziationskonstante k der 68°-Säure in Wasser bei 25°: $1,32 \times 10^{-4}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (DIPPY, LEWIS, *Soc.* **1937**, 1008).

Gegenseitige Umwandlungen der cis-Zimtsäuren. Die 68°-Säure lagert sich bei längerer Einw. von Druck je nach den Bedingungen in 58°-Säure oder in 42°-Säure um (EISENLOHR, METZNER, *Ph. Ch.* [A] 178 [1937], 345). Schmelzen der 68°-, 58°- und 42°-Säure, die zur Entfernung von Krystallisationskeimen durch Glasfritten filtriert wurden, sind in zugeschmolzenen Röhrchen im unterkühlten Zustand haltbar (J. MEYER, PFAFF, *Z. anorg. Ch.* **222** [1935], 385, 386); sie erstarren beim Öffnen der Röhrchen in einem keimfreien Raum stets zur 42°-Säure (MEYER, PF.). Die 42°-Säure bildet sich auch beim Einsaugen der unterkühlten keimfreien Schmelzen aller drei cis-Zimtsäuren in Äther oder Ligroin und Verdunsten des Lösungsmittels (EI., METZNER, *Ph. Ch.* [A] 178, 341). In Gegenwart von Keimen der 42°-, 58°- oder 68°-Säure (MEYER, PF.) oder beim Einsaugen der Schmelzen in Lösungen der 42°-, 58°- oder 68°-Säure in Äther oder Petroläther und nachfolgenden Verdunsten (EI., METZNER) erhält man die den Keimen bzw. den gelösten Säuren entsprechende Form. Die 68°-Säure geht bei $4^1/_2$-stdg. keimfreiem Erhitzen der Schmelze auf 110°, Versetzen mit niedrigsiedendem Petroläther, 1—2-tägigen Aufbewahren in der Kälte bis zur Krystallisation und Verdunstenlassen des restlichen Lösungsmittels über Phosphorpentoxyd in die 58°-Säure über (EI., HASS, *Ph. Ch.* [A] **173**, 253). Zur Umwandlung der 68°-Form in die 42°-Form (H 592; E I 236) vgl. ROBINSON, JAMES, *Soc.* **1933**, 1454; EI., H., *Ph. Ch.* [A] **173**, 253. Geschwindigkeit der gegenseitigen Umwandlungen der cis-Zimtsäuren in unterkühlten Schmelzen bei 22°: WEYGAND, BAUMGÄRTEL, *B.* **65** [1932], 696; in festem Zustand bei 27°: BIILMANN, KLIT, *Math.-fis. Medd. danske Vid. Selsk.* **12**, Nr. 4, S. 38; *C.* **1933** I, 1568.

Chemisches und biochemisches Verhalten der cis-Zimtsäuren. Feste 68°-Säure gibt bei sehr langer Einw. von ultraviolettem Licht trans-Zimtsäure und wenig β-Truxinsäure (STOBBE, STEINBERGER, *B.* **55**, 2229, 2240), bei langer Einw. von Sonnenlicht trans-Zimtsäure, β-Truxinsäure und geringere Mengen α-Truxillsäure (STO., STEI., *B.* **55**, 2230, 2242; vgl. DE JONG, *B.* **55**, 465). Geschmolzene 68°-Säure geht beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht in trans-Zimtsäure über; daneben treten gelbe bis braune Zersetzungsprodukte auf (STO., STEI., *B.* **55**, 2227, 2240; STO., LEHFELDT, *B.* **58**, 2415). Wäßrige oder salzsaure Suspensionen von 68°-Säure geben im Sonnenlicht unter Auftreten von Benzaldehydgeruch trans-Zimtsäure, β-Truxinsäure, sehr wenig α-Truxillsäure und harzige Produkte (STO., STEI., *B.* **55**, 2234, 2244; STO., L., *B.* **58**, 2416). Die 68°-Säure geht beim Erhitzen mit Butylalkohol im Xylolbad und beim Erhitzen mit Alkohol in Gegenwart von 2%iger Salzsäure oder Schwefelsäure in trans-Zimtsäure über; dieselbe Umwandlung erfolgt beim Erhitzen des Natriumsalzes der 68°-Säure mit Äthylbromid (MANTA, *Bl.* [4] **53** [1933], 1282). Die cis-Zimtsäuren werden rascher hydriert als trans-Zimtsäure; Geschwindigkeit der Hydrierung der 42°-Säure in Alkohol, des aus Phenylpropiolsäure erhaltenen flüssigen cis-Zimtsäure-Gemisches in Alkohol und des Natriumsalzes der 58°-Säure in Wasser bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat: PAAL, SCHIEDEWITZ, *B.* **60**, 1226, 1227, 1228. Geschwindigkeit der Addition von Brom an 42°- und 58°-Säure im Dunkeln und an 68°-Säure im Dunkeln und in weißem und farbigem Licht in Chloroform bei 25°: J. MEYER, PUKALL, *Ph. Ch.* [A] **145**, 382—389; vgl. BIILMANN, KLIT, *Math.-fis. Medd. danske Vid. Selsk.* **12**, Nr. 4; *C.* **1933** I, 1569; an 42°-, 58°- und 68°-Säure bei Gegenwart von Bromwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff im Dunkeln bei 16°: ROBINSON, JAMES, *Soc.* **1933**, **1454**; vgl. HANSON, WILLIAMS, *Soc.* **1930**, 1062. Allozimtsäure gibt mit Natriumhypobromit-Lösung bei 0° bis 2° inaktive niedrigerschmelzende α-Brom-β-oxy-hydrozimtsäure (BERNER, RIIBER, *B.* **54**, 1957).

Assimilation von Allozimtsäure durch Aspergillus niger und Penicillium glaucum: VERKADE, SÖHNGEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 364; *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **50**, 81; *C.* **1920** I, 630; III, 56.

Anilinsalz der 68°-Säure. F: 82—83° (EISENLOHR, HASS, *Ph. Ch.* [A] **173** [1935], 252).

---

[1]) Nach EISENLOHR, HASS (*Ph. Ch.* [A] **173**, 263) ist es nicht ausgeschlossen, daß manche ältere Angaben über „58°-Säure" auf Verwechslungen mit diesem Eutektikum beruhen.

Allozimtsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (vgl. H 594). *B.* Aus Allozimtsäure und methylalkoholischer Salzsäure (SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* **127**, 1871, 1872). — Kp_{17}: 129—130° (korr.). Dichte zwischen 20° (1,088) und 80° (1,029): S., WH. Oberflächenspannung bei 20°: 40,17, bei 41°: 37,53, bei 62°: 34,93, bei 78°: 32,88 dyn/cm. Parachor: S., WH.

Allozimtsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 594). Kp_{12}: 125° (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 631). $D_4^{11,4}$: 1,0569. $n_\alpha^{11,4}$: 1,5411; $n_D^{11,4}$: 1,5483; $n_\beta^{11,4}$: 1,5660; $n_\gamma^{11,4}$: 1,5824.

Allozimtsäure-chlorid $C_9H_7OCl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COCl$ (vgl. H 594). *B.* Aus Allozimtsäure und Thionylchlorid in wenig Äther bei 0° (JONES, MASON, *Am. Soc.* **49**, 2532). — Wandelt sich bei der Destillation in trans-Zimtsäurechlorid um (J., M.; vgl. LOHAUS, *J. pr.* [2] **119**, 235). Gibt mit Natriumazid in Äther ein Azid, das schon bei Zimmertemperatur in Styrylisocyanat (nachgewiesen durch Überführung in Styrylharnstoff) und Stickstoff zerfällt (J., M.).

c) ***Substitutionsprodukte und Schwefelanaloga der Zimtsäuren*** $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Bei der Nitrierung von Zimtsäure erfolgt keine Konfigurationsänderung (PFEIFFER, HAEFELIN, *B.* **55**, 1771; vgl. PF., *B.* **47** [1914], 1755); die durch Nitrierung von trans-Zimtsäure erhältlichen 2- und 4-Nitro-zimtsäuren bilden sich auch bei der Kondensation von 2- und 4-Nitro-benzaldehyd mit Acetanhydrid + Natriumacetat oder mit Malonsäure. Mit der Konfiguration der Nitrozimtsäuren ist auch die Konfiguration der daraus durch Reduktion und Umsetzung nach SANDMEYER erhaltenen kernhalogenierten Zimtsäuren festgelegt.

trans-2-Fluor-zimtsäure, 2-Fluor-zimtsäure $C_9H_7O_2F = C_6H_4F \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 594). Zur Konfiguration vgl. die obige Vorbemerkung. — F: 175° (korr.) (KINDLER, *A.* **464**, 285).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2F = C_6H_4F \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{11}: 140—141° (KINDLER, *A.* 474, 289). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K.

trans-4-Fluor-zimtsäure, 4-Fluor-zimtsäure $C_9H_7O_2F = C_6H_4F \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. die obige Vorbemerkung. — *B.* Aus 4-Amino-zimtsäure durch Diazotieren und Kochen mit Fluorwasserstoffsäure (KINDLER, *A.* **464**, 285). — F: 208° (korr.).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2F = C_6H_4F \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 30—32°; Kp_{11}: 135—140° (KINDLER, *A.* **464**, 289). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* **464**, 289; *Ar.* **1929**, 544.

α-Fluor-zimtsäure-methylester $C_{10}H_9O_2F = C_6H_5 \cdot CH:CF \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 237). $D_4^{54,2}$: 1,1726; $n_\alpha^{54,2}$: 1,5188; $n_\beta^{54,2}$: 1,5476; $n_\gamma^{54,2}$: 1,5683 (SWARTS, *J. Chim. phys.* **20**, 50).

β-[2-Chlor-phenyl]-acrylsäure vom Schmelzpunkt 211°, trans-2-Chlor-zimtsäure, 2-Chlor-zimtsäure $C_9H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 594; E I 237). *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit alkoh. Natronlauge (v. AUWERS, *A.* **422**, 163).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von 2-Chlor-benzaldehyd mit Essigsäureäthylester bei Gegenwart von Natrium (v. AUWERS, *A.* **422**, 162). Aus 2-Chlor-zimtsäure und alkoh. Salzsäure (KINDLER, *A.* **452**, 99, 115). — Öl. Kp_{16}: 160° (v. AU.); Kp_{12}: 159—160° (K.). D_4^{19}: 1,1719; $D_4^{21,1}$: 1,1683; n_α^{19}: 1,5615; n_D^{19}: 1,5686; n_β^{19}: 1,5886; n_γ^{19}: 1,6077; $n_\alpha^{21,1}$: 1,5578; $n_D^{21,1}$: 1,5645; $n_\beta^{21,1}$: 1,5844; $n_\gamma^{21,1}$: 1,6031 (v. AU., *A.* **422**, 166). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* **452**, 116.

Chlorid, 2-Chlor-cinnamoylchlorid $C_9H_6OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Chlor-zimtsäure und Thionylchlorid auf dem Wasserbad (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **56**, 1485). — Krystalle (aus Petroläther). F: 40°. Kp_{12}: 155—160°. Leicht löslich in Benzol und Äther, ziemlich leicht in heißem Petroläther. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und geschwefeltem Chinolin in Xylol bei 125° und 560 mm Druck 2-Chlor-zimtaldehyd.

trans-3-Chlor-zimtsäure, 3-Chlor-zimtsäure $C_9H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 594). Zur Konfiguration vgl. die obige Vorbemerkung. — *B.* Aus 3-Chlor-benzaldehyd und Acetanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat (REICH, Mitarb., *Helv.* **8**, 794). — F: 165° (R., Mitarb.; BÖCK, LOCK, SCHMIDT, *M.* **64** [1934], 406).

trans-4-Chlor-zimtsäure, 4-Chlor-zimtsäure $C_9H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 594). Zur Konfiguration vgl. die obige Vorbemerkung. — *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat unter Rückfluß (VAN DER LEE, *R.* **45**, 680; SKRAUP,

Beng, *B.* **60**, 946). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 249—250° (v. d. L.), 247° (Böck, Lock, Schmidt, *M.* **64** [1934], 407), 245° (Reich, Mitarb., *Helv.* **8**, 794). Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser (v. d. L.). — Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) ein Gemisch von 4-Chlor-2-nitro-zimtsäure und 4-Chlor-3-nitro-zimtsäure, bei der Einw. von absol. Salpetersäure ein Gemisch von 4-Chlor-2.β-dinitro-styrol und 4-Chlor-3.β-dinitro-styrol (v. d. L., *R.* **45**, 690).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-zimtsäure und alkoh. Salzsäure (Kindler, *A.* **452**, 99, 115). — Kp_{16}: 166°. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure 4-Chlor-hydrozimtsäure-äthylester (K., *A.* **452**, 111). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* **452**, 116; *Ar.* **1929**, 544.

Phenylester $C_{15}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Chlor-zimtsäure mit Phosphortrichlorid und Umsetzen des erhaltenen Chlorids mit Phenol, zuletzt bei 160° (Skraup, Beng, *B.* **60**, 946). — Krystalle (aus Eisessig). F: 100°. — Gibt bei 25-stdg. Erhitzen auf 260—270° 4-Chlor-stilben.

β-Chlor-β-phenyl-acrylsäuren, β-Chlor-zimtsäuren $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:CH\cdot CO_2H$.

α) ***Bei 142° schmelzende Form, trans-β-Chlor-zimtsäure, β-Chlor-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:CH\cdot CO_2H$ (H 594; E I 238). Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform unter verschiedenen Bedingungen β-Chlor-α.β-dibrom-hydrozimtsäure (Sudborough, Williams, *J. indian Inst. Sci.* **5**, 115; *C.* **1923** III, 753).

Methylester $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 595). *B.* Aus β-Chlor-zimtsäure und methylalkoholischer Salzsäure (Stoermer, Kirchner, *B.* **53**, 1296). — Krystalle. F: 29° (St., K.). $Kp_{0,5}$: 113—114°; $D_4^{21,4}$: 1,2248; $n_\alpha^{21,4}$: 1,5712; $n_D^{21,4}$: 1,5781; $n_\beta^{21,4}$: 1,5979; $n_\gamma^{21,4}$: 1,6167 (unterkühlt) (v. Auwers, Schmellenkamp, *B.* **54**, 626, 628).

β) ***Bei 132,5° schmelzende Form, cis-β-Chlor-zimtsäure, Allo-β-chlor-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:CH\cdot CO_2H$ (H 595; E I 238). *B.* Neben cis- und trans-α-Brom-zimtsäure bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf höherschmelzende β-Chlor-α-brom-hydrozimtsäure (Hanson, James, *Soc.* **1928**, 1959). — Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform unter verschiedenen Bedingungen β-Chlor-α.β-dibrom-hydrozimtsäure (Sudborough, Williams, *J. indian Inst. Sci.* **5**, 115; *C.* **1923** III, 753).

Methylester $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der Allo-β-chlor-zimtsäure mit Methyljodid und wenig Methanol bei Gegenwart von Silberpulver im Dunkeln (Stoermer, Kirchner, *B.* **53**, 1297). — Krystalle. F: 34°; $Kp_{0,5}$: 96—97° (korr.) (St., K.). $D_4^{26,5}$: 1,1932; $n_\alpha^{26,5}$: 1,5488; $n_D^{26,5}$: 1,5546; $n_\beta^{26,5}$: 1,5709; $n_\gamma^{26,5}$: 1,5857 (unterkühlt) (v. Auwers, Schmellenkamp, *B.* **54**, 626).

α-Chlor-β-phenyl-acrylsäuren, α-Chlor-zimtsäuren $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot CO H$.

α) ***Bei 138—139° schmelzende Form, trans-α-Chlor-zimtsäure, α-Chlor-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot CO_2H$ (H 595; E I 239). Zur Bildung durch Einw. von Alkalien auf Zimtsäuredichlorid (H 596) vgl. Pfeiffer, Haefelin, *B.* **55**, 1785; vgl. a. Durrans, *Soc.* **123**, 1427; Jackson, Pasiut, *Am. Soc.* **49**, 2074. — F: 139° (Pf., H.; D.), 137—138° (J., Pa.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur trans-α-Chlor-4-nitro-zimtsäure (Pf., H.).

Methylester $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 596). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende methylalkoholische Lösungen von trans- oder cis-α-Chlor-zimtsäure-nitril (Pfeiffer, Engelhardt, Alfuss, *A.* **467**, 180). — F: 33—34°; Kp_{28}: 167° (korr.); $Kp_{0,5}$: 108° bis 109° (korr.) (Stoermer, Kirchner, *B.* **53**, 1293).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 596; E I 239). *B.* Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure (v. Auwers, Schmellenkamp, *B.* **54**, 626, 628). — Kp_{26}: 188—190°. $D_4^{13,4}$: 1,1823. $n_\alpha^{13,4}$: 1,5690; $n_D^{13,4}$: 1,5765; $n_\beta^{13,4}$: 1,5980.

Amid $C_9H_8ONCl = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot CO\cdot NH_2$ (H 596; E I 239). F: 121,5—123° (Pfeiffer, Engelhardt, Alfuss, *A.* **467**, 179). Kp_{12}: 216—217°; $Kp_{0,6}$: 158—160° (Stoermer, Kirchner, *B.* **53**, 1294). — Reagiert nicht mit Phosphorpentoxyd in siedendem Benzol; beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Toluol oder beim Erwärmen mit Thionylchlorid auf 80° entsteht trans-α-Chlor-zimtsäure-nitril in mäßiger Ausbeute (Pf., E., A.).

Nitril $C_9H_6NCl = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 33—34° (Pfeiffer, Engelhardt, Alfuss, *A.* **467**, 179). Kp_{17}: 138—139°. — Liefert beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in siedendem Methanol trans-α-Chlor-zimtsäure-methylester.

β) ***Bei 112—114° schmelzende Form, cis-α-Chlor-zimtsäure, Allo-α-chlor-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$ (H 596; E I 239). F: 112—114° (PFEIFFER, HAEFELIN, *B.* 55, 1785). — Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform keine definierten Produkte (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 115; *C.* 1923 III, 753).

Methylester $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von cis-α-Chlor-zimtsäure mit Dimethylsulfat und Alkalilauge oder Sodalösung (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1294). — Öl von angenehmem Geruch. Kp_{28}: 153—154°; $Kp_{0,6}$: 98—99°.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 239). *B.* Aus cis-α-Chlor-zimtsäure und alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626, 628). — Kp_{37}: 169—170°. $D_4^{12,1}$: 1,1651. $n_\alpha^{12,1}$: 1,5484; $n_D^{12,1}$: 1,5544; $n_\beta^{12,1}$: 1,5716; $n_\gamma^{12,1}$: 1,5877.

Amid $C_9H_8ONCl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO \cdot NH_2$ (H 596; E I 239). F: 134°; Kp_{13}: 210°; $Kp_{0,6}$: 153—154° (korr.) (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1294, 1295).

Nitril $C_9H_6NCl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CN$. *B.* Durch Kochen von cis-α-Chlor-zimtsäure-amid mit Phosphorpentoxyd in Toluol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 179). — Erstarrt bei Eiskühlung zu Nadeln. F: 19—21°. Kp_{16}: 128°. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung entsteht trans-α-Chlor-zimtsäure-methylester.

Bei 121° schmelzende α.β-Dichlor-β-phenyl-acrylsäure, cis-α.β-Dichlor-zimtsäure $C_9H_6O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CCl:CCl \cdot CO_2H$ (H 597; E I 240). Gibt bei längerer Einw. von 1 Mol Chlor in Tetrachlorkohlenstoff im Licht α.α.β.β-Tetrachlor-hydrozimtsäure (HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 2985).

cis-α.β-Dichlor-zimtsäure-methylester $C_{10}H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CCl:CCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 597). *B.* Aus dem Silbersalz der cis-α.β-Dichlor-zimtsäure und Methyljodid (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1298). — $Kp_{0,6}$: 113° (korr.) (ST., K.). $D_4^{18,8}$: 1,3042; $n_\alpha^{18,8}$: 1,5587; $n_D^{18,8}$: 1,5645; $n_\beta^{18,8}$: 1,5806 (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626).

trans-α.β-Dichlor-zimtsäure-methylester $C_{10}H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CCl:CCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der trans-α.β-Dichlor-zimtsäure (E I 240) und Methyljodid (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1297). — Flüssig. $Kp_{0,6}$: 121° (ST., K.). D_4^{23}: 1,3053; n_α^{23}: 1,5564; n_D^{23}: 1,5620; n_β^{23}: 1,5776 (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626).

trans-2-Brom-zimtsäure, 2-Brom-zimtsäure $C_9H_7O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 597; E I 240)[1]). Zur Bildung durch Erhitzen von (aus 2-Brom-toluol erhaltenem) 2-Brom-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (REICH, CHASKELIS, *Bl.* [4] 19, 289; E I 240) vgl. a. MOORE, TUCKER, *Am. Soc.* 49, 263. — Gibt beim Kochen mit $NaHSO_3$ in Natriumdicarbonat-Lösung, Zufügen von Na_2SO_3 und Kupfersulfat, Erhitzen im Rohr auf 170° und nachfolgenden Kochen mit Barytwasser Zimtsäure-sulfonsäure-(2) (M., T.).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{15}: 158° (KINDLER, *A.* 464, 290). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K.

trans-3-Brom-zimtsäure, 3-Brom-zimtsäure $C_9H_7O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 597)[1]). *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-benzaldehyd mit Malonsäure und wenig Piperidin in Pyridin (DUTT, *J. indian chem. Soc.* 1, 300; *C.* 1925 II, 1853). — Läßt sich analog 2-Brom-zimtsäure (s. o.) in Zimtsäure-sulfonsäure-(3) überführen (MOORE, TUCKER, *Am. Soc.* 49, 262).

trans-4-Brom-zimtsäure, 4-Brom-zimtsäure $C_9H_7O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 597; E I 240)[1]). *B.* Durch Kochen von 4-Brom-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (VAN DER LEE, *R.* 45, 680). — Sintert bei ca. 260°; F: 264—265°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in Petroläther und Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,48) bei 0° ein Gemisch von 4-Brom-2-nitro-zimtsäure und 4-Brom-3-nitro-zimtsäure; beim Behandeln mit absol. Salpetersäure bei 0° entsteht ein Gemisch von 4-Brom-2.β-dinitro-styrol und 4-Brom-3.β-dinitro-styrol (v. D. L., *R.* 45, 691).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{16}: 180° (KINDLER, *A.* 464, 290). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* 464, 290; vgl. a. *Ar.* 1929, 545.

β-Brom-β-phenyl-acrylsäuren, β-Brom-zimtsäuren $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$.

α) ***Bei 135° schmelzende Form, trans-β-Brom-zimtsäure, β-Brom-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$ (H 597; E I 240). Liefert bei der Einw. von Brom

[1]) Zur Konfiguration der kernsubstituierten Zimtsäuren vgl. S. 395.

in Chloroform α.β.β-Tribrom-hydrozimtsäure (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 114; *C.* 1923 III, 753).

Methylester $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_5·CBr:CH·CO_2·CH_3$. *B.* Aus β-Brom-zimtsäure durch Kochen des Silbersalzes mit Methyljodid und etwas Methanol in Gegenwart von Silberpulver im Dunkeln (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1297) oder durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* 127, 1871, 1872). Beim Kochen von α.β.β-Tribrom-hydrozimtsäure-methylester mit Dimethylanilin in Benzol (AYYAR, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 87; *C.* 1923 III, 1012). — Flüssig. Kp_{16}: 166,5° (korr.) (SUG., WH.); Kp_8: 140—142° (AY., SUD.); $Kp_{0,6}$: 122° (korr.) (ST., K.). $D_4^{20,2}$: 1,4520 (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626); Dichte zwischen 20° (1,468) und 80° (1,400): SUG., WH. Oberflächenspannung zwischen 20° (44,79 dyn/cm) und 77° (37,49 dyn/cm): SUG., WH. Parachor: SUG., WH. $n_\alpha^{20,2}$: 1,5864; $n_D^{20,2}$: 1,5934; $n_\beta^{20,2}$: 1,6132; $n_\gamma^{20,2}$: 1,6318 (v. AU., SCH.). — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform α.β.β-Tribrom-hydrozimtsäure-methylester (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 114; *C.* 1923 III, 753).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5·CBr:CH·CO_2·C_2H_5$ (H 598). Kp_{12}: 167°; $D_4^{10,1}$: 1,4044; $n_\alpha^{10,1}$: 1,5775; $n_D^{10,1}$: 1,5841; $n_\beta^{10,1}$: 1,6028; $n_\gamma^{10,1}$: 1,6199 (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626, 628).

β) ***Bei 159—160° schmelzende Form, cis-β-Brom-zimtsäure, Allo-β-brom-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Br = C_6H_5·CBr:CH·CO_2H$ (H 598; E I 241). Zur Addition von Brom vgl. noch SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 114; *C.* 1923 III, 753.

Methylester $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_5·CBr:CH·CO_2·CH_3$ (H 598). *B.* Analog trans-β-Brom-zimtsäure-methylester (s. o.) (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1297; SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* 127, 1872). — F: 59° (korr.) (SUG., WH.), 56° (ST., K.). $Kp_{0,6}$: 110—111° (korr.) (ST., K.). $D_4^{70,8}$: 1,3836 (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626); Dichte zwischen 62° und 95°: SUG., WH. Oberflächenspannung zwischen 66° (36,04 dyn/cm) und 94° (32,70 dyn/cm): SUG., WH., *Soc.* 127, 1873. Parachor: SUG., WH. $n_\alpha^{70,8}$: 1,5556; $n_D^{70,8}$: 1,5612; $n_\beta^{70,8}$: 1,5789 (v. AU., SCH.). — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform α.β.β-Tribrom-hydrozimtsäure-methylester (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 114; *C.* 1923 III, 753).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5·CBr:CH·CO_2·C_2H_5$ (H 599). *B.* Aus cis-β-Brom-zimtsäure und alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626). — Kp_{12}: 146°. $D_4^{10,1}$: 1,3818. $n_\alpha^{10,1}$: 1,5619; $n_D^{10,1}$: 1,5676; $n_\beta^{10,1}$: 1,5839; $n_\gamma^{10,1}$: 1,5989.

α-Brom-β-phenyl-acrylsäuren, α-Brom-zimtsäuren $C_9H_7O_2Br = C_6H_5·CH:CBr·CO_2H$.

α) ***Bei 130—131° schmelzende Form, trans-α-Brom-zimtsäure, α-Brom-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Br = C_6H_5·CH:CBr·CO_2H$ (H 599; E I 241). *B.* Entsteht durch Einw. von methylalkoholischer Kalilauge aus Allo-β-chlor-α-brom-hydrozimtsäure als einziges Reaktionsprodukt, aus höherschmelzender β-Chlor-α-brom-hydrozimtsäure neben anderen Verbindungen (HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 1959). Bei der Oxydation von Benzyliden-brombrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in neutraler wäßriger Lösung (REIMER, *Am. Soc.* 48, 2457). Bei der Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge auf N-[β-Brom-α-phenyl-β-carbomethoxy (oder carbäthoxy)-äthyl]-pyridiniumbromid (BARNETT, COOK, PECK, *Soc.* 125, 1039). — Zersetzt sich beim Bestrahlen in Substanz mit Sonnenlicht teilweise unter Bildung von Benzoesäure und Abgabe von Brom (STOBBE, *B.* 58, 2863). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln: REICH, VAN WIJCK, WAELLE, *Helv.* 4, 248. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid das Anhydrid (S. 399) (R., COUCHET, *Helv.* 8, 243).

Methylester $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_5·CH:CBr·CO_2·CH_3$ (H 600; E I 241). *B.* Beim Kochen von α.α.β-Tribrom-hydrozimtsäure-methylester mit Dimethylanilin in Alkohol oder Benzol (AYYAR, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* 6, 86; *C.* 1923 III, 1012). Beim Erwärmen von N-[β-Brom-α-phenyl-β-carbomethoxy-äthyl]-pyridiniumbromid mit verd. Ammoniak (BARNETT, COOK, PECK, *Soc.* 125, 1039). — Erstarrt bei längerem Aufbewahren krystallinisch. F: 23° (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1294), 22,5—23° (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 111; *C.* 1923 III, 753). Kp_{23}: 177—178° (korr.); $Kp_{0,6}$: 120—121° (korr.) (ST., K.); Kp_{16}: 165° (korr.) (SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* 127, 1872). Dichte zwischen 20° (1,475) und 135° (1,333) und Oberflächenspannung zwischen 20° (45,59 dyn/cm; unterkühlt) und 131° (31,57 dyn/cm): SUG., WH. Parachor: SUG., WH.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* 1929, 2115. — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform unter verschiedenen Bedingungen α.α.β-Tribrom-hydrozimtsäuremethylester (SUD., WI., *J. indian Inst. Sci.* 5, 112; *C.* 1923 III, 753).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5·CH:CBr·CO_2·C_2H_5$ (H 600; E I 242). *B.* Aus α-Brom-zimtsäure und alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626, 628). Beim Erwärmen von N-[β-Brom-α-phenyl-β-carbäthoxy-äthyl]-pyridiniumbromid mit verd. Ammoniak (BARNETT, COOK, PECK, *Soc.* 125, 1039). — Kp_{28}: 182—183,5°; D_4^{14}: 1,4008; $n_\alpha^{14,4}$: 1,5836; $n_D^{14,4}$: 1,5911; $n_\beta^{14,4}$: 1,6128; $n_\gamma^{14,4}$: 1,6343 (v. AU., SCH.).

Anhydrid $C_{18}H_{12}O_3Br_2 = (C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO)_2O$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-zimtsäure mit Acetanhydrid (REICH, COUCHET, *Helv.* 8, 243) und von Allo-α-brom-zimtsäure mit nicht besonders gereinigtem Acetanhydrid des Handels (R., C.). Aus dem Anhydrid der Allo-α-brom-zimtsäure bei längerer Belichtung in Benzol-Lösung (R., C.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 100°.

Amid $C_9H_8ONBr = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO \cdot NH_2$ (H 600; E I 242). F: 117—118°; Kp_{13}: 212—213° (unter teilweiser Zersetzung) (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1295).

N-[α-Brom-cinnamoyl]-diacetonitril $C_{13}H_{11}ON_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus N-Cinnamoyl-diacetonitril (S. 391) und Brom in Chloroform (BENARY, HOSENFELD, *B.* 55, 3425). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 144—145°. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, ziemlich schwer löslich in anderen Lösungsmitteln.

α-Brom-zimtsäure-nitril $C_9H_6NBr = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-zimtaldoxim mit Acetanhydrid (v. AUWERS, OTTENS, *B.* 58, 2071). — Gelbes Öl. Kp_{30}: 155°; Kp_{15}: 144—145°. $D_4^{19,9}$: 1,4640. $n_\alpha^{19,9}$: 1,6210; $n_{587,56}^{19,9}$: 1,6313; $n_\beta^{19,9}$: 1,6585.

β) ***Bei 120—121° schmelzende Form, cis-α-Brom-zimtsäure, Allo-α-brom-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$ (H 600; E I 242). *B.* Neben α-Brom-zimtsäure und cis-β-Chlor-zimtsäure bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf höherschmelzende β-Chlor-α-brom-hydrozimtsäure (HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 1959). — Zur Addition von Brom vgl. noch SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 112; *C.* 1923 III, 753. Liefert beim Kochen mit frisch destilliertem Acetanhydrid das Anhydrid der cis-α-Brom-zimtsäure (s. u.), mit nicht besonders gereinigtem Acetanhydrid das Anhydrid der trans-α-Brom-zimtsäure (s. o.) (REICH, COUCHET, *Helv.* 8, 242). Gibt beim Erwärmen mit PCl_5 in Äther und Behandeln des entstandenen Chlorids mit 2.4.6-Tribrom-anilin in siedendem Benzol cis-α-Brom-zimtsäure-[2.4.6-tribrom-anilid] und geringe Mengen eines N.N-Bis-[α-brom-cinnamoyl]-2.4.6-tribrom-anilins (Syst. Nr. 1670) (R., C., *Helv.* 8, 241).

Methylester $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 601). *B.* Aus cis-α-Brom-zimtsäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1294). — Kp_{26}: 167,5° bis 168,5° (korr.); $Kp_{0,6}$: 111° (korr.) (ST., K.); Kp_{14}: 153,5—154° (korr.) (SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* 127, 1872). Dichte zwischen 20° (1,450) und 81° (1,378) und Oberflächenspannung zwischen 20° (43,41 dyn/cm) und 81° (36,10 dyn/cm): SUG., WH. — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform unter verschiedenen Bedingungen α.α.β-Tribrom-hydrozimtsäure-methylester (SUDBOROUGH, WILLIAMS, *J. indian Inst. Sci.* 5, 112; *C.* 1923 III, 753).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 601; E I 242). *B.* Aus cis-α-Brom-zimtsäure und alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* 54, 626). — Kp_{30}: 175°. $D_4^{18,7}$: 1,3675. $n_\alpha^{18,7}$: 1,5666; $n_D^{18,7}$: 1,5731; $n_\beta^{18,7}$: 1,5916.

Anhydrid $C_{18}H_{12}O_3Br_2 = (C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO)_2O$. *B.* Beim Kochen von cis-α-Brom-zimtsäure mit frisch destilliertem Acetanhydrid (REICH, COUCHET, *Helv.* 8, 242). Beim Erhitzen von cis-α-Brom-zimtsäure enthaltender Phenylpropiolsäure mit Acetanhydrid im Rohr auf 100° (MICHAEL, BUCHER, *Am.* 20 [1898], 91). — Würfel (aus Tetrachlorkohlenstoff + Benzol), Blättchen (aus Benzol). F: 72—74° (M., B.), 72° (R., C.). — Geht bei längerer Belichtung in Benzol-Lösung in [trans-α-Brom-zimtsäure]-anhydrid (s. o.) über (R., C.).

Amid $C_9H_8ONBr = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 242). Kp_{13}: 215—216° (STOERMER, KIRCHNER, *B.* 53, 1295).

α-Brom-β-[2-chlor-phenyl]-acrylsäuren, 2-Chlor-α-brom-zimtsäuren $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$.

α) ***Bei 161° schmelzende Form, trans-2-Chlor-α-brom-zimtsäure, 2-Chlor-α-brom-zimtsäure*** $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$. *B.* Neben cis-2-Chlor-α-brom-zimtsäure beim Erwärmen von 2-Chlor-α.β-dibrom-hydrozimtsäure mit 2 Mol alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (REICH, Mitarb., *Helv.* 8, 795). Aus cis-2-Chlor-α-brom-zimtsäure bei längerer Belichtung in Benzol oder durch Einw. von etwas Brom in Ligroin (R., Mitarb., *Helv.* 8, 796). — Nadeln (aus Wasser). F: 161°. 100 g der gesättigten Lösung in kaltem Benzol enthalten 0,73 g; unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. — Geschwindigkeit der Aufnahme von Bromdampf im Dunkeln bei Zimmertemperatur: R., Mitarb., *Helv.* 8, 799. — Kaliumsalz. Fast unlöslich in Alkohol. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_9H_6O_2ClBr$. F: 134°.

Methylester $C_{10}H_8O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 51° (REICH, Mitarb., *Helv.* 8, 795).

β) ***Bei 128° schmelzende Form, cis-2-Chlor-α-brom-zimtsäure, Allo-2-chlor-α-brom-zimtsäure*** $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei der trans-Form. — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). F: 128° (REICH, Mitarb., *Helv.* 8, 795). 100 g der gesättigten Lösung in Benzol enthalten 1,74 g; unlöslich in kaltem Ligroin, leicht löslich in

Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig; in Wasser leichter löslich als die trans-Form. — Geht bei längerer Belichtung in Benzol-Lösung oder beim Aufbewahren in Gegenwart von etwas Brom in Ligroin in die trans-Form über. Geschwindigkeit der Aufnahme von Bromdampf im Dunkeln bei Zimmertemperatur: R., Mitarb., *Helv.* **3**, 799. — Kaliumsalz. Leicht löslich in Alkohol. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_9H_6O_2ClBr$. F: 123°.

Methylester $C_{10}H_8O_2ClBr = C_6H_4Cl\cdot CH:CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 61° (REICH, Mitarb., *Helv.* **3**, 796).

α-Brom-β-[3-chlor-phenyl]-acrylsäuren, 3-Chlor-α-brom-zimtsäuren $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$.

α) ***Bei 140° schmelzende Form, trans-3-Chlor-α-brom-zimtsäure, 3-Chlor-α-brom-zimtsäure*** $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$. *B.* Neben der cis-Form beim Erwärmen von 3-Chlor-α.β-dibrom-hydrozimtsäure mit 2 Mol alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (REICH, Mitarb., *Helv.* **3**, 794, 796). Aus der cis-Form beim Belichten in Benzol-Lösung, bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 220° oder bei 18-stdg. Aufbewahren in Gegenwart von etwas Brom in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig (R., Mitarb., *Helv.* **3**, 797). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Essigsäure). F: 140°. 100 g der gesättigten Lösung in kaltem Benzol enthalten 1,81 g; sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol und Eisessig. — Geschwindigkeit der Aufnahme von Bromdampf bei Zimmertemperatur im Dunkeln: R., Mitarb., *Helv.* **3**, 799. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_9H_6O_2ClBr$. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 116°.

Methylester $C_{10}H_8O_2ClBr = C_6H_4Cl\cdot CH:CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 56° (REICH, Mitarb., *Helv.* **3**, 796).

β) ***Bei 100° schmelzende Form, cis-3-Chlor-α-brom-zimtsäure, Allo-3-chlor-α-brom-zimtsäure*** $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$. *B.* s. bei der trans-Form. — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Essigsäure). F: 100° (REICH, Mitarb., *Helv.* **3**, 797). 100 g der gesättigten Lösung in kaltem Benzol enthalten 13,65 g; fast unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Eisessig; in Wasser leichter löslicher als die trans-Form. — Geht beim Belichten in Benzol-Lösung, bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 220° oder beim Aufbewahren in Gegenwart von etwas Brom in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig in die trans-Form über. Geschwindigkeit der Aufnahme von Bromdampf im Dunkeln bei Zimmertemperatur: R., Mitarb., *Helv.* **3**, 799. — Anilinsalz. Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 77°.

Methylester $C_{10}H_8O_2ClBr = C_6H_4Cl\cdot CH:CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln. F: 53° (REICH, Mitarb., *Helv.* **3**, 797).

α-Brom-β-[4-chlor-phenyl]-acrylsäuren, 4-Chlor-α-brom-zimtsäuren $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$.

α) ***Bei 256° schmelzende Form, trans-4-Chlor-α-brom-zimtsäure, 4-Chlor-α-brom-zimtsäure*** $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$. *B.* Neben der cis-Form beim Erwärmen von 4-Chlor-α.β-dibrom-hydrozimtsäure mit 2 Mol alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (REICH, Mitarb., *Helv.* **3**, 794, 798). Beim Erwärmen der cis-Form mit etwas Brom in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad (R., Mitarb.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 256°. Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. — Geschwindigkeit der Aufnahme von Bromdampf im Dunkeln bei Zimmertemperatur: R., Mitarb., *Helv.* **3**, 799. — Bildet mit 1 Mol Anilin in Benzol + Ligroin kein Salz.

Methylester $C_{10}H_8O_2ClBr = C_6H_4Cl\cdot CH:CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 82° (REICH, Mitarb., *Helv.* **3**, 798).

β) ***Bei 129° schmelzende Form, cis-4-Chlor-α-brom-zimtsäure, Allo-4-chlor-α-brom-zimtsäure*** $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei der trans-Form. — Krystalle (aus Ligroin). F: 129° (REICH, Mitarb., *Helv.* **3**, 798). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser. — Geht beim Erwärmen mit etwas Brom in Schwefelkohlenstoff in die trans-Form über. Geschwindigkeit der Aufnahme von Bromdampf bei Zimmertemperatur im Dunkeln: R., Mitarb. — Anilinsalz. F: 192°.

Methylester $C_{10}H_8O_2ClBr = C_6H_4Cl\cdot CH:CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 50° (REICH, Mitarb., *Helv.* **3**, 798).

β-Chlor-α-brom-β-phenyl-acrylsäure vom Schmelzpunkt 129°, trans-β-Chlor-α-brom-zimtsäure, β-Chlor-α-brom-zimtsäure $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_5\cdot CCl:CBr\cdot CO_2H$. *B.* Neben geringeren Mengen cis-β-Chlor-α-brom-zimtsäure bei der Einw. von Bromchlorid auf Phenylpropiolsäure

in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° im Dunkeln (HANSON, JAMES, *Soc.* **1928**, 2983). — Tafeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 129°. — Geht beim Belichten in Gegenwart von etwas Brom in Chloroform in die cis-Säure über.

β-Chlor-α-brom-β-phenyl-acrylsäure vom Schmelzpunkt 112°, cis-β-Chlor-α-brom-zimtsäure, Allo-β-chlor-α-brom-zimtsäure $C_9H_6O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CCl : CBr \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Strohgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 112° (HANSON, JAMES, *Soc.* **1928**, 2983). In warmem Petroläther leichter löslich als die trans-Säure. — Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure 1-Chlor-2-brom-inden-(1)-on-(3). Liefert bei der Einw. von Chlor α.β.β-Trichlor-α-brom-hydrozimtsäure und wenig α.α.β.β-Tetrachlor-hydrozimtsäure.

α.β-Dibrom-β-phenyl-acrylsäuren, α.β-Dibrom-zimtsäuren $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr : CBr \cdot CO_2H$.

α) ***Bei 135—136° schmelzende Form, trans-α.β-Dibrom-zimtsäure, α.β-Dibrom-zimtsäure*** $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$ (H 601; E I 242). *B.* Neben cis-α.β-Dibrom-zimtsäure bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf α.α.β-Tribrom-hydrozimtsäure oder auf α.β.β-Tribrom-hydrozimtsäure oder auf die Methylester dieser Säuren (AYYAR, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **6**, 76, 78, 81; *C.* **1923** III, 1011). — Schmelzpunkte von Gemischen mit cis-α.β-Dibrom-zimtsäure (Eutektikum bei ca. 79°): AY., S., *J. indian Inst. Sci.* **6**, 74; *C.* **1923** III, 1011.

Methylester $C_{10}H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der trans-α.β-Dibrom-zimtsäure mit Methyljodid (STOERMER, KIRCHNER, *B.* **53**, 1298). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 64—65°; $Kp_{0,5}$: 138° (korr.) (ST., K.). Läßt sich leicht unterkühlen (ST., K.). D_4^{75}: 1,6607; n_α^{75}: 1,5672; n_D^{75}: 1,5730; n_β^{75}: 1,5891 (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 626).

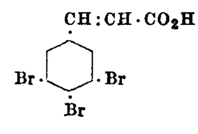
Äthylester $C_{11}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vgl. H 602). Gibt mit 1 Mol Malonester in Gegenwart von 1 Atom feinverteiltem Natrium in Äther 3-Brom-2-phenyl-propen-(2)-tricarbonsäure-(1.1.3)-triäthylester und geringere Mengen Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester, in Gegenwart von 1 Mol Natriumäthylat in siedendem Alkohol eine Verbindung $C_{20}H_{26}O_7$ (s. u.), in Gegenwart von 2 Mol Natriumäthylat in siedendem Alkohol hauptsächlich Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester (HAERDI, THORPE, *Soc.* **127**, 1247).

Verbindung $C_{20}H_{26}O_7$. *B.* s. o. — Kp_{18}: 217—219° (HAERDI, THORPE, *Soc.* **127**, 1247). — Reduziert Permanganat-Lösung, reagiert aber nicht mit Brom in Chloroform. Liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge eine Säure $C_{14}H_{12}O_6$ (F: 171—172°; $Ag_2C_{14}H_{10}O_6$), die beim Kochen mit Salzsäure in γ-Phenyl-paraconsäure $\begin{array}{l}H_2C\text{---}CH \cdot CO_2H \\ OC \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_5\end{array}$ übergeht.

β) ***Bei 100° schmelzende Form, cis-α.β-Dibrom-zimtsäure, Allo-α.β-dibrom-zimtsäure*** $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$ (H 602; E I 243). *B.* s. o. bei trans-α.β-Dibrom-zimtsäure. — Schmelzpunkte von Gemischen mit trans-α.β-Dibrom-zimtsäure (Eutektikum bei ca. 79°): AYYAR, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **6**, 74; *C.* **1923** III, 1011.

Methylester $C_{10}H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der cis-α.β-Dibrom-zimtsäure und Methyljodid (STOERMER, KIRCHNER, *B.* **53**, 1298). — Gelbliches Öl. $Kp_{0,5}$: 124° (korr.) (ST., K.). $D_4^{20,6}$: 1,7199; $n_\alpha^{20,6}$: 1,5933; $n_D^{20,6}$: 1,6000; $n_\beta^{20,6}$: 1,6176 (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 626).

β-[3.4.5-Tribrom-phenyl]-acrylsäure, 3.4.5-Tribrom-zimtsäure $C_9H_5O_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.4.5-Tribrom-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (VAN DE BUNT, *R.* **48**, 124). — Krystalle (aus Benzol). F: 215—216°. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 3.4.5-Tribrom-2.β-dinitro-styrol.



β-[2-Jod-phenyl]-acrylsäure-äthylester, 2-Jod-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_2I = C_6H_4I \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Jod-zimtsäure (E I 243) und alkoh. Salzsäure (KINDLER, *A.* **464**, 285, 291). — Kp_{22}: 192°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K.

β-[4-Jod-phenyl]-acrylsäure, 4-Jod-zimtsäure $C_9H_7O_2I = C_6H_4I \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (H 602; vgl. E I 243). *B.* Durch Kondensation von 4-Jod-benzaldehyd mit Malonsäure bei Gegenwart von Piperidin in Pyridin (SHOPPEE, *Soc.* **1930**, 979). — Nadeln (aus Alkohol). F: 264° (Zers.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung bei 45° Hydrozimtsäure.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2I = C_6H_4I\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 37° (KINDLER, *A.* **464**, 291). Kp_{20}: 210°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* **464**, 291; vgl. a. *Ar.* **1929**, 544.

Bei 240° schmelzende β-[2-Nitro-phenyl]-acrylsäure, trans-2-Nitro-zimtsäure, 2-Nitrozimtsäure $C_9H_7O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (H 604; E I 245)[1]. *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit Malonsäure und etwas Piperidin in Pyridin (DUTT, *J. indian chem. Soc.* **1**, 300; *C.* **1925** II, 1852). Beim Eindampfen einer alkoh. Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd, Malonsäure und Anilin auf dem Wasserbad und weiteren 1—2-stdg. Erwärmen (BOEHM, *Ar.* **1929**, 709). Beim Erwärmen von α-Brom-2-nitro-hydrozimtsäure mit Barytwasser, Natronlauge oder Ammoniak (JAENISCH, *B.* **56**, 2450). — Zur Darstellung durch Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (H 604; E I 245) vgl. noch TANASESCU, *Bl.* [4] **41**, 1074. — F: 240—241° (B.).

Bei längerem Belichten von fester 2-Nitro-zimtsäure, von Lösungen der freien Säure in organischen Lösungsmitteln und von wäßr. Lösungen des Natriumsalzes bildet sich eine glasartige rote, bei 120° schmelzende Verbindung $C_9H_7O_4N$ [vielleicht 3-Oxy-indolenin-carbonsäure-(2)-N-oxyd $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)}{N(:O)}>C\cdot CO_2H$] (TANASESCU, *Bl.* [4] **41**, 1075, 1076). Geschwindigkeit der Oxydation durch alkal. Permanganat-Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 659; *C.* **1931** II, 428. 2-Nitro-zimtsäure gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Alkohol + Eisessig bei 60—70° und 2—3 Atm. Druck 2-Oxo-tetrahydrochinolin und geringere Mengen anderer Produkte (HÜCKEL, STEPF, *A.* **453**, 171). Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 2.β-Dinitro-styrol (VAN DER LEE, *R.* **45**, 689). — 2-Nitro-zimtsäure bewirkt nach intravenöser Injektion bei Hunden eine vorübergehende Blutdrucksenkung (CHRISTOMANOS, *H.* **176**, 75). Wird im Organismus des Hundes nach oraler Verabreichung größtenteils zersetzt; im Harn findet sich neben wenig unveränderter 2-Nitrozimtsäure etwas 2-Nitro-hippursäure (CHR.). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* **55**, 1388.

Natriumsalz. Schwer löslich in starken Alkalilaugen (HELLER, *J. pr.* [2] **106**, 13).

Methylester, Methyl-[2-nitro-cinnamat] $C_{10}H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 605; E I 246). *B.* Neben 4-Nitro-zimtsäure-methylester durch Nitrierung von Zimtsäure mit Salpetersäure (D: 1,48) und Kochen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Schwefelsäure (VAN DER LEE, *R.* **48**, 1139). — Gibt bei der katalytischen Hydrierung 2-Oxo-tetrahydrochinolin; bei einem Versuch wurde nach Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff eine bei 142° schmelzende Verbindung isoliert (HÜCKEL, STEPF, *A.* **453**, 172).

Äthylester, Äthyl-[2-nitro-cinnamat] $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 605; E I 246). *B.* Neben 4-Nitro-zimtsäure-äthylester bei langsamem Eintragen von Zimtsäure-äthylester in Salpetersäure (D: 1,52) bei 25—30° (GUASTALLA, *Atti Accad. Torino* **63**, 129; *C.* **1928** II, 984). — Beim Behandeln mit absol. Salpetersäure bei 0° entstehen ölige Produkte (VAN DER LEE, *R.* **45**, 701). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* **452**, 116.

Cyclohexylester $C_{15}H_{17}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_{11}$. F: 55—56° (HÜCKEL, STEPF, *A.* **453**, 172). — Liefert bei der katalytischen Hydrierung auch in neutraler Lösung 2-Oxo-tetrahydrochinolin und Cyclohexanol.

l-Menthylester $C_{19}H_{25}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Kochen von 2-Nitro-zimtsäure mit überschüssigem Thionylchlorid und Erhitzen des entstandenen Chlorids (vgl. H 605) mit l-Menthol auf 130° (MCCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* **49**, 452, 456). — Krystalle (aus Alkohol). F: 49,5°. $[M]_D^{20}$: —209,8° (Benzol; c = 5).

Amid $C_9H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 605; E I 246). *B.* Aus dem Äthylester und alkoh. Ammoniak (HELLER, *J. pr.* [2] **106**, 13).

Nitril $C_9H_6O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CN$ (H 605). *B.* Durch Einw. von alkoh. Natronlauge auf 2-Nitro-β-zimtaldoxim-O-acetat (E II 7, 282) (BRADY, GRAYSON, *Soc.* **125**, 1421).

Bei ca. 200° schmelzende β-[3-Nitro-phenyl]-acrylsäure, 3-Nitro-zimtsäure $C_9H_7O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (H 605; E I 246). *B.* Entsteht aus 3-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure (H 605; E I 246) beim Erhitzen mit etwas Piperidin in Pyridin (DUTT, *J. indian chem. Soc.* **1**, 300; *C.* **1925** II, 1852; DE, *J. indian chem. Soc.* **5**, 30; *C.* **1928** I, 2393), beim Eindampfen einer mit Anilin versetzten alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad und weiteren 1—2-stdg. Erwärmen (BOEHM, *Ar.* **1929**, 711) oder, neben überwiegenden Mengen

[1]) Zur Konfiguration s. die Vorbemerkung, S. 395.

3-Nitro-β-amino-hydrozimtsäure, beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak (RODIONOW, D.R.P. 479228; *Frdl.* 16, 257). — F: 204,5—205,5° (BODFORSS, *Ph. Ch.* 102, 45), 203—204° (VAN DER LEE, *R.* 45, 678). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $8{,}3 \times 10^{-5}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (BOD.). EMK der Kette Silber / Silber-3-nitro-cinnamat / 3-Nitrozimtsäure / Chinhydron / Platin: BOD., *Ph. Ch.* 102, 51. — Geschwindigkeit der Oxydation durch alkal. Permanganat-Lösung bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. 61, 659; *C.* 1931 II, 428. Liefert beim Nitrieren mit absol. Salpetersäure 3.β-Dinitro-styrol (VAN DER LEE, *R.* 45, 689). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* 55, 1388.

Methylester, Methyl-[3-nitro-cinnamat] $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 606). Beim Eintragen in absol. Salpetersäure unterhalb 0° entsteht das Nitrat des 3.α-Dinitro-β-oxyhydrozimtsäure-methylesters (Syst. Nr. 1073) (VAN DER LEE, *R.* 48, 1138).

Äthylester, Äthyl-[3-nitro-cinnamat] $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 606; E I 246). Nimmt in Gegenwart von wenig Platinschwarz (aus dem Oxyd) in Alkohol bei 25° bis 30° und 2,5—3 Atm. Druck 3 Mol Wasserstoff auf unter Bildung von 3-Amino-zimtsäure-äthylester; in Gegenwart von Platinschwarz und 0,15 Mol Essigsäure erfolgt auch Hydrierung der Doppelbindung (ADAMS, COHEN, REES, *Am. Soc.* 49, 1097). Gibt mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 20° 3.α-Dinitro-zimtsäure-äthylester (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 235; H 606); beim Eintragen in absol. Salpetersäure oder in Salpeterschwefelsäure unterhalb 0° erhält man das Nitrat des 3.α-Dinitro-β-oxy-hydrozimtsäureäthylesters (Syst. Nr. 1073) (VAN DER LEE, *R.* 45, 699, 701). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* 452, 117; vgl. a. *Ar.* 1929, 545.

l-Menthylester $C_{19}H_{25}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Analog 2-Nitro-zimtsäure-l-menthylester (S. 402) (MCCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* 49, 452, 456). — Krystalle (aus Alkohol). F: 85°. $[M]_D^{20}$: —233,6° (Benzol; c = 5).

Nitril $C_9H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-α-zimtaldoxim-O-acetat (E II 7, 282) mit Acetanhydrid (BRADY, THOMAS, *Soc.* 121, 2107). Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf 3-Nitro-β-zimtaldoxim-O-acetat (B., GRAYSON, *Soc.* 125, 1420). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (B., TH.).

3-Nitro-zimtsäure-hydrazid $C_9H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$.

a) Bei 139° schmelzende Form [1]). *B.* Neben geringen Mengen der bei 198° schmelzenden Form beim Kochen von 3-Nitro-zimtsäure-äthylester mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (CURTIUS, BLEICHER, *J. pr.* [2] 107, 90) oder besser beim Schütteln von 3-Nitro-zimtsäureäthylester mit wasserfreiem Hydrazin bei Zimmertemperatur (C., KENNGOTT, *J. pr.* [2] 107, 100). — Hellgelbe Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 139° (C., B.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther (C., B.). — Gibt mit Jod bei Gegenwart von Natriumdicarbonat in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad, N.N'-Bis-[3-nitro-cinnamoyl]-hydrazin (C., B.). Das Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Wasser unter Kühlung mit Eis-Kochsalz 1-Nitroso-5-[3-nitro-phenyl]-pyrazolidon-(3) (C., B.). Gibt ein Benzylidenderivat vom Schmelzpunkt 206,5° (s. u.). — Hydrochlorid $C_9H_9O_3N_3 + HCl$. Tafeln. F: 212° (Zers.) (C., B., *J. pr.* [2] 107, 92). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, sehr schwer in Äther. Ist längere Zeit haltbar.

b) Bei 198° schmelzende Form [1]). *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (CURTIUS, BLEICHER, *J. pr.* [2] 107, 91). Unlöslich in warmem Wasser (C., B.). — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure in mit Äther überschichteter wäßriger Lösung 3-Nitro-zimtsäure-azid (C., KENNGOTT, *J. pr.* [2] 107, 100). Liefert ein Benzylidenderivat vom Schmelzpunkt 184° (s. u.) (C., B.). — Hydrochlorid $C_9H_9O_3N_3 + HCl$. Krystallfäden. F: 256° (Zers.) (C., B., *J. pr.* [2] 107, 98).

3-Nitro-zimtsäure-benzylidenhydrazid $C_{16}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$.

a) Bei 206,5° schmelzende Form. *B.* Aus 3-Nitro-zimtsäure-hydrazid (F: 139°) und Benzaldehyd in wäßr. Salzsäure (CURTIUS, BLEICHER, *J. pr.* [2] 107, 92). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 206,5°.

b) Bei 184° schmelzende Form. *B.* Aus 3-Nitro-zimtsäure-hydrazid (F: 198°) und Benzaldehyd in wäßr. Salzsäure (CURTIUS, BLEICHER, *J. pr.* [2] 107, 98). — Prismen. F: 184°.

3-Nitro-zimtsäure-benzoylhydrazid, N-Benzoyl-N'-[3-nitro-cinnamoyl]-hydrazin $C_{16}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 3-Nitro-zimtsäure-hydrazids (F: 139°) und Benzoylchlorid in Wasser (CURTIUS, BLEICHER, *J. pr.* [2] 107, 93). — Prismen (aus Alkohol). F: 185,5°.

[1]) Es ist nicht bekannt, worauf der Unterschied zwischen den beiden Formen zurückzuführen ist. Versuche zur gegenseitigen Umwandlung der beiden Formen waren erfolglos (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] 107, 102).

N.N'-Bis-[3-nitro-cinnamoyl]-hydrazin $C_{18}H_{14}O_6N_4$ = $[O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH-]_2$. *B.* Durch Einw. von Jod auf 3-Nitro-zimtsäure-hydrazid (F: 139°) in Gegenwart von Natriumdicarbonat in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (CURTIUS, BLEICHER, *J. pr.* [2] **107**, 91). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 279° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform.

Acetessigsäureäthylester-[3-nitro-cinnamoylhydrazon] $C_{15}H_{17}O_5N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-zimtsäure-hydrazid (F: 139°) mit Acetessigester auf dem Wasserbad (CURTIUS, BLEICHER, *J. pr.* [2] **107**, 93). — Nadeln. F: 67,5°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3-Nitro-zimtsäure-azid $C_9H_6O_3N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Durch Behandeln von 3-Nitro-zimtsäure-hydrazid (F: 198°) mit Natriumnitrit und Salzsäure in mit Äther überschichteter wäßriger Lösung (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] **107**, 100). — Krystalle (aus Äther). F: 117—118° (Zers.); verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform und Äther. — Geht bei längerem Kochen mit Wasser in eine bei 186° schmelzende Verbindung über. Gibt beim Erwärmen mit Alkalien 3-Nitro-zimtsäure. Liefert beim Kochen mit Methanol [3-Nitro-styryl]-carbamidsäure-methylester (E II 7, 229). Gibt mit p-Toluidin in siedendem Alkohol N-p-Tolyl-N'-[3-nitro-styryl]-harnstoff (Syst. Nr. 1688).

Bei 286° schmelzende β-[4-Nitro-phenyl]-acrylsäure, trans-4-Nitro-zimtsäure, 4-Nitro-zimtsäure $C_9H_7O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (H 606; E I 247)[1]. *B.* Entsteht aus 4-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure (H 606; E I 247) beim Erhitzen mit etwas Piperidin in Pyridin (DUTT, *J. indian chem. Soc.* **1**, 300; *C.* **1925** II, 1852) und beim Eindampfen einer mit Anilin versetzten alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad und weiteren 1—2-stdg. Erwärmen (BOEHM, *Ar.* **1929**, 710). — Geschwindigkeit der Oxydation durch alkal. Permanganat-Lösung bei 16° bis 18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 659; *C.* **1931** II, 428. Liefert beim Nitrieren mit absol. Salpetersäure 4.β-Dinitro-styrol (VAN DER LEE, *R.* **45**, 689). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: MARGOSCHES, VOGEL, *B.* **55**, 1388.

Methylester, Methyl-[4-nitro-cinnamat] $C_{10}H_9O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 607). Zur Bildung durch Nitrierung von Zimtsäuremethylester oder durch Veresterung von 4-Nitro-zimtsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (H 607) vgl. VAN DER LEE, *R.* **48**, 1139. — F: 162° (v. D. L.). — Beim Eintragen in absol. Salpetersäure unterhalb 0° entsteht das Nitrat des 4.α-Dinitro-β-oxy-hydrozimtsäure-methylesters (Syst. Nr. 1073) (v. D. L.). Wird durch Benzoin in siedender Natriumäthylat-Lösung zu p.p'-Azoxyzimtsäuremethylester reduziert (NISBET, *Soc.* **1927**, 2084).

Äthylester, Äthyl-[4-nitro-cinnamat] $C_{11}H_{11}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 607; E I 247). *B.* Neben 2-Nitro-zimtsäure-äthylester bei langsamem Eintragen von Zimtsäure-äthylester in Salpetersäure (D: 1,52) bei 25—30° (GUASTALLA, *Atti Accad. Torino* **63**, 129; *C.* **1928** II, 984). — Thermische Analyse des Systems mit Zimtsäure (Eutektikum bei 103° und 47 Gew.-% 4-Nitro-zimtsäureäthylester): G., *Atti Accad. Torino* **63**, 132. — Gibt bei 1-stdg. Einw. von absol. Salpetersäure oder bei $^1/_2$-stdg. Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 0° das Nitrat des 4.α-Dinitro-β-oxy-hydrozimtsäure-äthylesters (Syst. Nr. 1073); bei 1-tägiger Einw. von absol. Salpetersäure erhält man höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden 4.α-Dinitro-zimtsäure-äthylester; diese beiden Ester können auch im Lauf der Aufarbeitung aus der erstgenannten Verbindung entstehen (VAN DER LEE, *R.* **45**, 695, 698; vgl. FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* **229** [1885], 210). GUASTALLA (*Atti Accad. Torino* **63**, 130) erhielt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 25° 4-Nitro-benzaldehyd (vgl. dazu v. D. L., *R.* **48**, 1137 Anm.). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: KINDLER, *A.* **452**, 117; vgl. a. *Ar.* **1929**, 544. Wird durch Benzoin in siedender Natriumäthylat-Lösung zu p.p'-Azoxyzimtsäureäthylester reduziert (NISBET, *Soc.* **1927**, 2084).

l-Menthylester $C_{19}H_{25}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Analog 2-Nitro-zimtsäure-l-menthylester (S. 402) (MCCLUSKEY, SHER, *Am. Soc.* **49**, 452, 456). — Krystalle (aus Alkohol). F: 92,5°. $[M]_D^{20}$: —224,0° (Benzol; c = 5).

Phenylester $C_{15}H_{11}O_4N$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-cinnamoylchlorid und Phenol (ANSCHÜTZ, *B.* **60**, 1322). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.

Chlorid, 4-Nitro-cinnamoylchlorid $C_9H_6O_3NCl$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COCl$. *B.* Aus 4-Nitro-zimtsäure und 2 Tln. PCl_5 auf dem Wasserbad (BÖRINGER, Dissert. [Bonn 1919], S. 22; vgl. ANSCHÜTZ, *B.* **60**, 1322). — Krystalle (aus Chloroform). F: 124—125°. Kp_{20}: 205—210°.

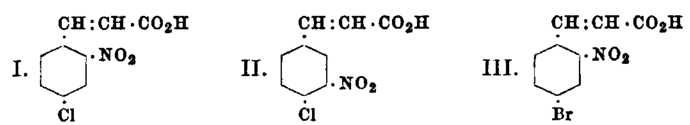
Nitril $C_9H_6O_2N_2$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-α-zimtaldoxim-acetat (E II 7, 283) mit Acetanhydrid (BRADY, THOMAS, *Soc.* **121**, 2109). — Gelblichbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 202°.

[1]) Zur Konfiguration s. die Vorbemerkung, S. 395.

β-[4-Chlor-2-nitro-phenyl]-acrylsäure, 4-Chlor-2-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NCl$, Formel I. *B.* Durch Kochen von 4-Chlor-2-nitro-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (VAN DER LEE, *R.* 45, 684). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 214—216° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Chloroform, Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser und Petroläther. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung. — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 4-Chlor-2.β-dinitro-styrol (V. D. L., *R.* 45, 692).

β-[4-Chlor-3-nitro-phenyl]-acrylsäure, 4-Chlor-3-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NCl$, Formel II. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VAN DER LEE, *R.* 45, 686). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184—185°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung. — Gibt beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 4-Chlor-3.β-dinitro-styrol (V. D. L., *R.* 45, 693).

β-[4-Brom-2-nitro-phenyl]-acrylsäure, 4-Brom-2-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr$, Formel III. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VAN DER LEE, *R.* 45, 685). — Nadeln (aus Benzol). F: 224—225° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol, Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung. — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 4-Brom-2.β-dinitrostyrol (V. D. L., *R.* 45, 692).



Bei 212° schmelzende α-Brom-β-[2-nitro-phenyl]-acrylsäure, trans-α-Brom-2-nitro-zimtsäure, α-Brom-2-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CBr\cdot CO_2H$ (H 608). *B.* Beim Erwärmen von Allo-α-brom-2-nitro-zimtsäure-äthylester mit Eisessig-Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 238).

Bei 61—62° schmelzender α-Brom-β-[2-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester, trans-α-Brom-2-nitro-zimtsäure-äthylester, α-Brom-2-nitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-2-nitro-zimtsäure mit alkoh. Schwefelsäure (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 238). Beim Aufbewahren von α.β-Dibrom-2-nitro-hydrozimtsäure-äthylester mit Pyridin (RUGGLI, BOLLIGER, *Helv.* 4, 633). — Nadeln (aus Ligroin), Krystalle (aus Alkohol). F: 61—62° (REICH, CH.), 59° (RU., B.).

Flüssiger α-Brom-β-[2-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester, cis-α-Brom-2-nitro-zimtsäure-äthylester, Allo-α-brom-2-nitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von α.β-Dibrom-2-nitro-hydrozimtsäure-äthylester mit Natriumacetat in absol. Alkohol (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 238). — Gelbes Öl. Erstarrt nicht bei längerem Aufbewahren. — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig-Schwefelsäure trans-α-Brom-2-nitro-zimtsäure.

β-[4-Brom-3-nitro-phenyl]-acrylsäure, 4-Brom-3-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4-Brom-3-nitro-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (VAN DER LEE, *R.* 45, 687). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder aus Benzol + Petroläther). Schmilzt unscharf bei 198—199°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 4-Brom-3.β-dinitro-styrol (V. D. L., *R.* 45, 693).

CH:CH·CO₂H
·NO₂
Br

α-Brom-β-[4-nitro-phenyl]-acrylsäuren, α-Brom-4-nitro-zimtsäuren $C_9H_6O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CBr\cdot CO_2H$.

α) ***Bei 205—206° schmelzende Form, trans-α-Brom-4-nitro-zimtsäure, α-Brom-4-nitro-zimtsäure*** $C_9H_6O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CBr\cdot CO_2H$ (H 608; E I 250). *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit Eisessig-Schwefelsäure (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 237). Beim Erwärmen von Allo-α-brom-4-nitro-zimtsäure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (R., CH.).

Äthylester $C_{11}H_{10}O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 608; E I 250). *B.* Neben Allo-α-brom-4-nitro-zimtsäure-äthylester beim Kochen von α.β-Dibrom-4-nitro-hydrozimtsäure-äthylester mit Natriumacetat in absol. Alkohol (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 236).

β) ***Bei 146—148° schmelzende Form, cis-α-Brom-4-nitro-zimtsäure, Allo-α-brom-4-nitro-zimtsäure*** $C_9H_6O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CBr\cdot CO_2H$ (H 608; E I

250). *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit Eisessig-Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 237). — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad in trans-α-Brom-4-nitro-zimtsäure über.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 608). *B.* Neben trans-α-Brom-4-nitro-zimtsäure-äthylester beim Kochen von α.β-Dibrom-4-nitro-hydrozimtsäure-äthylester mit Natriumacetat in absol. Alkohol (REICH, CHANG, *Helv.* 3, 237).

β-[3.4.5-Tribrom-2-nitro-phenyl]-acrylsäure, 3.4.5-Tribrom-2-nitro-zimtsäure $C_9H_4O_4NBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.4.5-Tribrom-2-nitro-benzaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (VAN DE BUNT, *R.* 48, 124). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 264—265°. Löslich in Aceton, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit absol. Salpetersäure 3.4.5-Tribrom-2.β-dinitro-styrol.

$CH:CH \cdot CO_2H$
$\cdot NO_2$
$Br \cdot$ $\cdot Br$
Br

Niedrigerschmelzender α-Nitro-β-[3-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester, niedrigerschmelzender 3.α-Dinitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vgl. H 609). Diese Form hat wahrscheinlich in dem H 609 beschriebenen Präparat von FRIEDLÄNDER, LAZARUS (*A.* 229, 235) vorgelegen (VAN DER LEE, *R.* 45, 701). — *B.* Neben dem höherschmelzenden Isomeren beim Schütteln von 3.α-Dinitro-β-nitryloxy-hydrozimtsäure-äthylester (Syst. Nr. 1073) mit Äther und Eiswasser; Trennung der Isomeren erfolgt durch Auslesen der Krystalle (VAN DER LEE, *R.* 45, 700). Die Bildung bei der Nitrierung von 3-Nitro-zimtsäure-äthylester (FRIEDLÄNDER, LAZARUS) ist auf Zersetzung von intermediär entstandenem 3.α-Dinitro-β-nitryloxy-hydrozimtsäureäthylester zurückzuführen (V. D. L., *R.* 45, 701). — Gelbe Tafeln (aus Äther) oder Nadeln (aus Benzol). F: 74—74,5° (V. D. L.). In organischen Lösungsmitteln leichter löslich als das höherschmelzende Isomere (V. D. L.). — Wandelt sich bei 6-stündiger intensiver Sonnenbestrahlung der Lösung in Benzol in das höherschmelzende Isomere um (V. D. L., *R.* 48, 1143). Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von 3-Nitro-benzaldehyd, Nitromethan, Alkohol und Kohlendioxyd (V. D. L., *R.* 45, 701). Wird durch absol. Salpetersäure nicht verändert (V. D. L., *R.* 45, 701).

Höherschmelzender α-Nitro-β-[3-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester, höherschmelzender 3.α-Dinitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* neben dem niedrigerschmelzenden Isomeren s. im vorangehenden Artikel. Entsteht auch bei 6-stündiger intensiver Sonnenbestrahlung des niedrigerschmelzenden Isomeren in Benzol (VAN DER LEE, *R.* 48, 1143). — Nadeln (aus Benzol). F: 105,5—106° (V. D. L., *R.* 45, 700). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther; die Löslichkeit ist geringer als die des niedrigerschmelzenden Isomeren. — Verhält sich gegen Wasser wie das niedrigerschmelzende Isomere. Wird durch absol. Salpetersäure bei 0° nicht verändert.

Höherschmelzender α-Nitro-β-[4-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester, höherschmelzender 4.α-Dinitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 609). *B.* Neben dem niedrigerschmelzenden Isomeren bei 1-tägigem Aufbewahren von 4-Nitro-zimtsäure-äthylester mit absol. Salpetersäure bei 0° (VAN DER LEE, *R.* 45, 695; vgl. FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229 [1885], 210) und beim Schütteln von 4.α-Dinitro-β-nitryloxy-hydrozimtsäureäthylester mit Äther und Wasser (V. D. L., *R.* 45, 695, 696); Trennung der Isomeren erfolgt durch Auslesen der Krystalle (V. D. L.). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 110—111°. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von 4-Nitro-benzaldehyd, Nitromethan, Alkohol und Kohlendioxyd (V. D. L., *R.* 45, 696). Wird durch absol. Salpetersäure bei 0° nicht verändert (V. D. L., *R.* 45, 698). Liefert mit Methylamin in Benzol 4.α-Dinitro-β-methylamino-hydrozimtsäure-äthylester (V. D. L., *R.* 48, 1140). Bei kurzem Kochen mit p-Toluidin in Benzol entsteht [4-Nitro-benzyliden]-p-toluidin (V. D. L., *R.* 48, 1141).

Niedrigerschmelzender α-Nitro-β-[4-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester, niedrigerschmelzender 4.α-Dinitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 86,5—87° (VAN DER LEE, *R.* 45, 696). Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, löslich in warmem Alkohol, schwer löslich in Petroläther und Wasser. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von 4-Nitro-benzaldehyd, Nitromethan, Alkohol und Kohlendioxyd. Wird durch absol. Salpetersäure bei 0° nicht verändert.

α.β-Dinitro-β-phenyl-acrylsäure-äthylester, α.β-Dinitro-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot C(NO_2) : C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben einem nicht näher beschriebenen flüssigen Isomeren beim Einleiten von 2 Mol Stickstoffdioxyd in eine Lösung von Phenylpropiolsäure-äthylester in Petroläther unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (WIELAND, *B.* 53, 1346). — Nadeln (aus Alkohol). F: 66,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Dithiozimtsäure $C_9H_8S_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CS\cdot SH$. *B.* Beim Kochen von Zimtaldehyd mit wäßrig-alkoholischer Schwefelammonium-Lösung (BRUNI, LEVI, *G.* 54, 392). — Rotes Öl. — Zinksalz. Rote Krystalle. Löslich in Benzol. — Bleisalz. Rote Krystalle (aus Toluol).

2. ***α-Phenyl-acrylsäure, Atropasäure*** $C_9H_8O_2 = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2H$ (H 610; E I 251). *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von O-Methyl-tropasäure-äthylester mit Natrium und Alkohol (BEAUFOUR, *Bl.* [4] 27, 152). Beim Kochen neutraler wäßriger Lösungen von β-Amino-α-phenyl-propionsäure, β-Dimethylamino-α-phenyl-propionsäure und β.β'-Imino-bis-[α-phenyl-propionsäure] (MANNICH, GANZ, *B.* **55**, 3500, 3501). — *Darst.* Man kocht 10 g Tropasäure 40 Min. mit 60 cm³ 50%iger Kalilauge; Ausbeute 4,5 g reine Atropasäure (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2129). Durch 20-stdg. Kochen von 40 g Tropasäure mit 112 g krystallisiertem Bariumhydroxyd und 400 cm³ Wasser; Ausbeute 70% (RAPER, *Soc.* **123**, 2558). — F: 107—108° (KERR, *Soc.* **1927**, 1945). — Reduktion zu Hydratropasäure (vgl. H 610) erfolgt auch bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (HESS, WAHL, *B.* **55**, 2000). Atropasäure gibt mit Chlorharnstoff in verd. Essigsäure α-Chlor-dl-tropasäure (KERR). Beim Kochen von Atropasäure mit Hydroxylamin in Alkohol (H 610) entsteht außer β-Amino-α-phenyl-propionsäure auch höherschmelzendes Phenylacetaldoxim (MCKENZIE, STRATHERN, *Soc.* **127**, 85). — Wirkt auf Hunde und Katzen ziemlich stark giftig; bleibt im Hundeorganismus größtenteils unverändert (KAY, RAPER, *Biochem. J.* **16**, 472).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Methyljodid auf atropasaures Silber (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2129). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_6: 95—98°. — Polymerisiert sich beim Aufbewahren. Gibt bei der Einw. von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,49) bei —15° bis —10° 4-Nitro-atropasäure-methylester (s. u.) und nicht näher beschriebenen 2-Nitro- und 3-Nitro-atropasäure-methylester im Verhältnis 11:8:1 (ermittelt durch Verseifung und Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren).

α-[4-Nitro-phenyl]-acrylsäure, 4-Nitro-atropasäure $C_9H_7O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen einer durch allmählichen Zusatz von 1 n-Salzsäure annähernd neutral gehaltenen wäßrigen Lösung von β-Piperidino-α-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (MANNICH, STEIN, *B.* 58, 2660). — Krystalle (aus Aceton). F: 176—177°. Löslich in Alkalien. — Entfärbt Bromlösung sofort.

Methylester $C_{10}H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben nicht näher beschriebenem 2- und 3-Nitro-atropasäuremethylester beim Eintragen von Atropasäure-methylester in 10 Tle. Salpetersäure (D: 1,49) bei —15° bis —10° (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2131). — Krystalle (aus Methanol). F: 110°.

3. ***4-Vinyl-benzoesäure, Styrol-carbonsäure-(4)*** $C_9H_8O_2 = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

4-[α-Chlor-vinyl]-benzoesäure, α-Chlor-styrol-carbonsäure-(4) $C_9H_7O_2Cl = CH_2:CCl\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Dibenzoylperoxyd mit α.α-Dichlor-äthylen; Ausbeute ca. 40% (GELISSEN, D.R.P. 480362; *C.* **1929** II, 2831; *Frdl.* **16**, 373). — Krystalle (aus Ligroin).

[OSTERTAG]

2. Carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_2$.

1. ***3-Phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), γ-Phenyl-vinylessigsäure, β-Benzyliden-propionsäure, Styrylessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Bei 88° schmelzende Form, „Phenylisocrotonsäure" (H 612; E I 252). *B.* Neben geringen Mengen des Äthylesters beim Kochen von Phenylacetaldehyd mit Malonsäure in Gegenwart von Diäthylamin in absol. Alkohol (LINSTEAD, WILLIAMS, *Soc.* **1926**, 2741). Beim Erwärmen von 4-Chlor-1-phenyl-butadien-(1.3) mit Silberoxyd und Wasser (MUSKAT, HUGGINS, *Am. Soc.* **51**, 2501). Neben Benzaldehyd und Essigsäure beim Erhitzen von 1-Acetoxy-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 152—152,5° (Syst. Nr. 1090) mit Kalilauge im Wasserstoffstrom (STOERMER, SCHENCK, *B.* **61**, 2318). — Zum Übergang in Phenacetursäure im Organismus des Hundes (H 613) vgl. noch RAPER, WAYNE, *Biochem. J.* **22**, 192, 195. — $KC_{10}H_9O_2$. Tafeln (aus Wasser). F: 245° (Zers.) (L., WI.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 613). Gibt mit Nitroprussidnatrium auf Zusatz von Alkalilauge eine tiefrote Färbung (JACOBS, HOFFMANN, GUSTUS, *J. biol. Chem.* **70**, 5 Anm. 14).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 613; E I 252). *B.* Aus der Säure und Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (LINSTEAD, WILLIAMS, *Soc.* **1926**, 2742). Aus dem Chlorid und Alkohol (L., W.). — Kp_{44}: 184°; Kp_{25}: 164—165° (L., W.). $D_4^{20,5}$: 1,0340; $n_D^{20,5}$: 1,5327 (L., W.). — Spaltet beim Aufbewahren langsam Benzaldehyd ab (L., MAY, *Soc.* **1927**, 2572) Bei der Ozonisierung in Chloroform und Zersetzung des Ozonids mit Wasser erhält man Benzoesäure (L., W.). Gibt mit Natriumäthylat eine rote, mit Natrium in Äther eine orangerote Färbung (L., W.). Kondensiert sich mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat in absol. Äther zu β-Benzyliden-α-äthoxalyl-propionsäure-äthylester; reagiert analog

mit Ameisensäureäthylester unter Bildung von β-Benzyliden-α-formyl-propionsäure-äthylester (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 149, 150). Liefert beim Kochen mit Natriumacetessigester in Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit siedender Sodalösung 1-Benzyl-cyclohexandion-(3.5) (L., W.).

Chlorid $C_{10}H_9OCl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (LINSTEAD, WILLIAMS, *Soc.* **1926**, 2741). — Nadeln (aus Petroläther). F: 42°. — Liefert bei der Umsetzung mit Methylzinkjodid in Benzol + Äthylacetat unter Kühlung Styrylaceton.

Amid, Styrylacetamid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 613; E I 252). *B.* Bei längerem Aufbewahren des Äthylesters mit flüssigem Ammoniak im Rohr (PHILIPPI, GALTER, *M.* **51**, 266). Beim Behandeln des Chlorids mit Ammoniak (D: 0,88) (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2146).

Nitril, Cinnamylcyanid $C_{10}H_9N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CN$. Diese Konstitution kommt der H 614 als γ-Phenyl-vinylessigsäure-nitril oder γ-Phenyl-crotonsäure-nitril beschriebenen Verbindung zu (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2139). Das H 613 als Cinnamylcyanid beschriebene Präparat von RAMDOHR (*J.* 1858, 447) ist wahrscheinlich nicht einheitlich gewesen. — *B.* Durch Behandlung von Styrylacetamid mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid, zuletzt in der Wärme (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2146). — Blättchen (aus Petroläther). F: 59—60°; unlöslich in Wasser und kaltem Petroläther, schwer löslich in kaltem Äther, leicht in Alkohol und warmem Äther (K., L.). — Liefert bei der Oxydation mit neutraler Permanganat-Lösung Benzaldehyd (K., L.).

2. ***3-Phenyl-propen-(1)-carbonsäure-(1), γ-Phenyl-crotonsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Feste Form (H 614; E I 253). *B.* Zur Bildung aus β-Benzyliden-propionsäure nach FITTIG, LUIB (*A.* **283**, 297) vgl. LINSTEAD, WILLIAMS, *Soc.* **1926**, 2742. Beim Kochen von β-Oxy-γ-phenyl-buttersäure mit Acetanhydrid (L., W.). Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von [γ-Brom-allyl]-benzol mit Magnesium in Äther und Sättigen der Lösung mit Kohlendioxyd (PORCHER, *Bl.* [4] **31**, 339; vgl. a. v. BRAUN, KÜHN, *B.* **58**, 2172). — F: 58—59° (L., W.), 65° (P.). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Phenylacetaldehyd (L., W.). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 96; *C.* **1926** I, 80.

3. ***2-Phenyl-propen-(1)-carbonsäure-(1), β-Phenyl-crotonsäure, β-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. Niedrigerschmelzende Form, β-Methyl-trans-zimtsäure (H 614; E I 254). *B.* Durch Verseifung von β-Methyl-trans-zimtsäure-äthylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge, neben geringen Mengen des bei 76° schmelzenden Gemisches mit β-Methyl-cis-zimtsäure (vgl. E I 254) und sehr wenig β-Phenyl-vinylessigsäure (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2752). — F: 98,5° (J., K.). — Liefert bei 20 Min. langem Kochen unter Rückfluß das bei 76° schmelzende Gemisch mit der cis-Form (vgl. E I 254) und wenig α-Methyl-styrol; beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure wird nur α-Methyl-styrol erhalten (J., K.). Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* **176**, 991; vgl. a. V., *Rev. gén. Sci. pures appl.* **35**, 514; *C.* **1924** II, 2328.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 614; E I 254). Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: ADKINS, DIWOKY, BRODERICK, *Am. Soc.* **51**, 3419; vgl. a. VAVON, HUSSON, *C. r.* **176**, 991.

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 614; E I 254). Zur Bildung aus Acetophenon und Bromessigsäureäthylester (SCHROETER, *B.* **41**, 5; STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 966) vgl. JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2752. — $D_4^{19,3}$: 1,0404 (J., K.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1527,5 kcal/Mol (ROTH in *Landolt-Börnst.* H, 1611). $n_D^{19,3}$: 1,5451 (J., K.). — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: ADKINS, DIWOKY, BRODERICK, *Am. Soc.* **51**, 3419; vgl. a. VAVON, HUSSON, *C. r.* **176**, 991. Liefert bei der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge β-Methyl-trans-zimtsäure, geringe Mengen des bei 76° schmelzenden Gemisches aus β-Methyl-cis- und trans-zimtsäure (vgl. E I 254) und wenig β-Phenyl-vinylessigsäure (J., K.).

Chlorid $C_{10}H_9OCl = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf β-Methyl-trans-zimtsäure (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2753). — Kp_{18}: 132°. — Setzt sich mit Methylzinkjodid in Benzol + Äthylacetat unter Kühlung zu 2-Phenyl-penten-(2)-on-(4) um.

4. ***1-Phenyl-propen-(1)-carbonsäure-(1), α-Phenyl-crotonsäure, β-Methyl-atropasäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H):CH \cdot CH_3$ (H 615)[1]. *B.* Aus α-Phenyl-vinylessigsäure

[1]) Über ein bei 77—78° schmelzendes Stereoisomeres dieser Säure vgl. GILMAN, HARRIS, *Am. Soc.* **53** [1931], 3544 Anm. 11.

beim Erwärmen für sich oder mit Säuren oder Alkalien (GILMAN, HARRIS, *Am. Soc.* **49**, 1827; **53** [1931], 3544). — F: 135—136°.

Amid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C(CO \cdot NH_2):CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von α-Phenyl-crotonsäure mit PCl_5 in Äther und Eintragen des Reaktionsgemisches in kaltes wäßriges Ammoniak (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 189). — Blättchen (aus Ligroin + Benzol). F: 98° bis 99°.

Nitril $C_{10}H_9N = C_6H_5 \cdot C(CN):CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Phenyl-crotonsäure-amid mit Phosphorpentoxyd in Toluol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 189). — Kp_{13-14}: 125°. — Geht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende methyl- oder äthyl-alkoholische Lösungen zu einem geringen Teil in die entsprechenden Ester über.

5. ***1-Phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), α-Phenyl-vinylessigsäure, Vinyl-phenyl-essigsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH:CH_2$. Zur Konstitution vgl. GILMAN, HARRIS, *Am. Soc.* **53** [1931], 3543. — *B.* Bei der Umsetzung von Cinnamylchlorid mit Magnesium in Äther bei Gegenwart von Kohlendioxyd unter Kühlung (G., H., *Am. Soc.* **49**, 1827; *R.* **50** [1931], 1055). — Krystalle (aus Petroläther bei —10°). F: 23—24° (G., H., *Am. Soc.* **53**, 3544). — Geht beim Erwärmen für sich oder mit Säuren oder Alkalien in α-Phenyl-crotonsäure (S. 408) über (G., H., *Am. Soc.* **49**, 1827; **53**, 3544).

6. ***2-Phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), β-Phenyl-vinylessigsäure, β-Phenyl-Δ^β-butensäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge neben β-Methyl-cis- und -trans-zimtsäure bei der Verseifung von β-Methyl-trans-zimtsäure-äthylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2752). — Lagert sich beim Kochen mit überschüssiger 50%iger Kalilauge in β-Methyl-trans-zimtsäure um.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der Säure (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2752). — Kp_{16}: 138°. — Gibt bei der Ozonisierung Formaldehyd und Benzoylessigsäure-methylester.

7. ***1-Phenyl-propen-(1)-carbonsäure-(2), α-Benzyliden-propionsäure, α-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. Bei 74° bzw. 82° schmelzende Form, α-Methyl-trans-zimtsäure (H 615; E I 255). Zur Bildung durch Einw. von Benzaldehyd auf Propionsäureester in Gegenwart von Natrium und nachfolgende Verseifung (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 435; STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 50, 358; E I 255) vgl. noch E. ERLENMEYER, H. ERLENMEYER, *Bio. Z.* **188**, 61; beim Zersetzen des entstandenen Alkalisalzes mit Salzsäure bildete sich die 74°-Form (E., E.); das Auftreten der 82°-Form (ST., V.) ist auf nachträgliches Umkrystallisieren aus verd. Alkohol zurückzuführen. — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1198,6 kcal/Mol (ROTH, v. AUWERS in *Landolt-Börnst.* H, 1605). — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* **176**, 991; ADKINS, DIWOKY, BRODERICK, *Am. Soc.* **51**, 3419; vgl. a. V., *Rev. gén. Sci. pures appl.* **35**, 514; *C.* **1924** II, 2328. Liefert beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° β-Brom-β-phenyl-isobuttersäure (SIMONSEN, *Soc.* **117**, 569). Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom und Chlorbrom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°: HANSON, JAMES, *Soc.* **1928**, 1959. — Beide Modifikationen gehen im Organismus des Hundes nach subcutaner Injektion teilweise in Benzoesäure über (KAY, RAPER, *Biochem. J.* **18**, 155).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 616; E I 255). *B.* s. u. beim Nitril. — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* **176**, 991. Gibt bei längerer Einw. von Diazomethan in Äther und nachfolgendem Erhitzen auf 200° (sterisch wahrscheinlich nicht einheitlichen) α.β-Dimethyl-zimtsäure-methylester (S. **404** Z. **11** v. u.) (v. AUWERS, CAUER, *A.* **470**, 295, 309).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 616; E I 255). *B.* s. u. beim Nitril. — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1526,8 kcal/Mol (ROTH in *Landolt-Börnst.* H, 1611). — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* **176**, 991.

l-Menthylester $C_{20}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 616; E I 255). Monoklin domatisch (LONGCHAMBON, *Bl. Soc. franç. Min.* 48, 367; *C.* **1926** II, 555). F: 54°. D: 1,420.

Amid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 616). *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 178).

Nitril $C_{10}H_9N = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen des Amids mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 178). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{14}: 120°. — Wird bei Siedetemperatur durch Methanol und Chlorwasserstoff zu ca. 70%, durch Alkohol und Chlorwasserstoff zu ca. 37% in die entsprechenden Ester übergeführt.

8. ***1-Phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(2), α-Benzyl-acrylsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von [β-Brom-allyl]-benzol mit Magnesium

und Kohlendioxyd in Äther (v. BRAUN, KÜHN, *B.* 58, 2172). Beim Kochen von Methoxymethyl-benzyl-malonsäure mit ca. 20%iger Salzsäure oder von Methoxymethyl-benzyl-malonester mit einem Gemisch aus 4 Tln. konz. Salzsäure, 1 Tl. Eisessig und 2 Tln. Wasser (SIMONSEN, *Soc.* 117, 567). Beim Kochen von Aminomethyl-benzyl-malonsäure und analogen Verbindungen in dauernd neutral gehaltener wäßriger Lösung (MANNICH, GANZ, *B.* 55, 3495—3499). Durch thermische Zersetzung von Dimethylaminomethyl-benzyl-malonsäure oder von Piperidinomethyl-benzyl-malonsäure (M., G., *B.* 55, 3495, 3496). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 68° (M., RITSERT, *B.* 57, 1117), 68—69° (S.), 73° (v. B., K., *B.* 58, 2172). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser (S.). — Gibt bei vorsichtiger Oxydation mit Permanganat in schwach natronalkalischer Lösung bei 0° α-Benzyl-glycerinsäure (M., G.). Liefert beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° β'-Brom-β-phenyl-isobuttersäure (S.). Bei längerer Einw. von Brom in Chloroform bildet sich α.β'-Dibrom-β-phenyl-isobuttersäure (S.; M., G.). — Bariumsalz. Leicht löslich (S.).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 30%iger Formaldehyd-Lösung auf das Diäthylaminsalz des Benzylmalonsäure-monoäthylesters (MANNICH, RITSERT, *B.* 57, 1117). — Kp_{15}: 134°.

9. ***β-o-Tolyl-acrylsäure, 2-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (H 617; E I 256). Zur Bildung aus o-Toluylaldehyd und Acetanhydrid (H 617) vgl. POSNER, SCHREIBER, *B.* 57, 1131. — F: 174°. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,052—0,056 g. Thermodynamische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $3,17\times10^{-5}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (DIPPY, PAGE, *Soc.* 1938, 358, 361; vgl. a. P., SCH.). — Liefert bei 3/4-stdg. Kochen mit 2 Mol Hydroxylamin in Methanol β-Hydroxylamino-β-o-tolyl-propionsäure (Syst. Nr. 1939) und sehr wenig β-Amino-β-o-tolyl-propionsäure; bei 10-stdg. Kochen mit 3 Mol Hydroxylamin in Alkohol entstehen β-Amino-β-o-tolyl-propionsäure, geringere Mengen 2-Methyl-acetophenon-oxim, wenig 3-o-Tolyl-isoxazolon-(5) (Syst. Nr. 4279) und sehr wenig β-Hydroxylamino-β-o-tolyl-propionsäure (P., SCH.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-zimtsäure mit absol. Methanol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (POSNER, SCHREIBER, *B.* 57, 1131). — Kp_{20}: 145—147°. — Bei der Einw. von 4 Mol Hydroxylamin in kaltem Methanol entsteht β-Hydroxylamino-β-o-tolyl-propionhydroxamsäure (Syst. Nr. 1939).

10. ***β-m-Tolyl-acrylsäure, 3-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (H 617). Zur Bildung aus m-Toluylaldehyd und Acetanhydrid vgl. POSNER, SCHREIBER, *B.* 57, 1131. — Krystalle (aus Benzol). F: 114—115°. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,049—0,055 g. Thermodynamische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $3,62\times10^{-5}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (DIPPY, PAGE, *Soc.* 1938, 358, 361; vgl. a. P., SCH.). — Liefert bei 3/4-stdg. Kochen mit 2 Mol Hydroxylamin in Methanol β-Hydroxylamino-β-m-tolyl-propionsäure; bei 10-stdg. Kochen mit 3 Mol Hydroxylamin in Alkohol entstehen 3-Methyl-acetophenon-oxim, β-Amino-β-m-tolyl-propionsäure, 3-m-Tolyl-isoxazolon-(5) (Syst. Nr. 4279) und wenig β-Hydroxylamino-β-m-tolyl-propionsäure (P., SCH.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-zimtsäure mit absol. Methanol und etwas konz. Schwefelsäure (POSNER, SCHREIBER, *B.* 57, 1131). — Krystalle. F: 32—33°. — Liefert bei der Einw. von 4 Mol Hydroxylamin in kaltem Methanol β-Hydroxylamino-β-m-tolyl-propionhydroxamsäure.

11. ***4-Propenyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Propenyl-phenylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd bei 0° (QUELET, *Bl.* [4] 45, 269). — Blättchen (aus Eisessig). Sublimiert von 190° an; F: 215°. — Addiert Brom nur langsam. — $AgC_{10}H_9O_2$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser.

12. ***β-p-Tolyl-acrylsäure, 4-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. Höherschmelzende Form (H 617; E I 256). *B.* Zur Bildung aus p-Toluylaldehyd und Acetanhydrid (H 617) vgl. POSNER, SCHREIBER, *B.* 57, 1131; SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* 462, 150. Beim Erhitzen von p-Toluylaldehyd mit Malonsäure und wenig Piperidin in Pyridin (DUTT, *J. indian chem. Soc.* 1, 299; *C.* 1925 II, 1852). — F: 198° (D.), 197° (P., SCH.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,054—0,060 g (P., SCH.). Thermodynamische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $2,73\times10^{-5}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (DIPPY, PAGE, *Soc.* 1938, 358, 361; vgl. a. P., SCH.). — Liefert bei 3/4-stdg. Kochen mit 2 Mol Hydroxylamin in Methanol β-Hydroxylamino-β-p-tolyl-propionsäure (Syst. Nr. 1939); bei 10-stdg. Kochen mit 3 Mol Hydroxylamin in Alkohol entstehen 4-Methyl-acetophenon-oxim, β-Amino-β-p-tolyl-propionsäure, 3-p-Tolyl-isoxazolon-(5) (Syst. Nr. 4279) und wenig β-Hydroxylamino-β-p-tolyl-propionsäure (P., SCH.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 256). *B.* Durch Kochen von 4-Methyl-zimtsäure mit absol. Methanol und etwas konz. Schwefelsäure (Posner, Schreiber, *B.* **57**, 1131). Beim Erwärmen von p-Toluylaldehyd mit Methylacetat und etwas Natrium auf dem Wasserbad (Ramage, *Soc.* **1938**, 398). — F: 57—58° (R.), 49—50° (P., Sch.). — Gibt bei der Einw. von 4 Mol Hydroxylamin in Methanol in der Kälte β-Hydroxylamino-β-p-tolyl-propionhydroxamsäure (Syst. Nr. 1939) (P., Sch.).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 617; E I 256). Kp_{23}: 167° (Kindler, *A.* **452**, 114). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* **452**, 115; vgl. a. *Ar.* **1929**, 544.

13. ***4-Allyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Allyl-phenylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd unter Kühlung (Quelet, *Bl.* [4] **45**, 265). — Blättchen (aus Wasser). F: 104—105°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $AgC_{10}H_9O_2$. Rosa Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser.

14. ***4-Isopropenyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 618; E I 257). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von p-Cymol in Aceton + verd. Schwefelsäure an einer Blei(IV)-oxyd-Anode unter Wasserkühlung (Fichter, Meyer, *Helv.* **8**, 288).

15. ***α-p-Tolyl-acrylsäure, 4-Methyl-atropasäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$.

β.β-Dichlor-α-p-tolyl-acrylsäure, β.β-Dichlor-4-methyl-atropasäure $C_{10}H_8O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:CCl_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)-essigsäure-(4), von [4-Methyl-4-trichlormethyl-$\Delta^{2.5}$-cyclohexadienyliden]-essigsäure-äthylester oder von β.β.β-Trichlor-α-p-tolyl-propionsäure mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (v. Auwers, Jülicher, *B.* **55**, 2173, 2187). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 118,5—120°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther. — Wird durch sodaalkalische Permanganat-Lösung zu p-Toluylsäure oxydiert.

16. ***Hydrinden-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{10}O_2$, Formel I. *B.* Beim Behandeln von Hydrinden-aldehyd-(1) in Alkohol mit Silbernitrat und Barytwasser (Tiffeneau, Orechow, *C. r.* **170**, 467; *Bl.* [4] **27**, 789). Durch Reduktion von Inden-carbonsäure-(1 oder 3) mit Natriumamalgam (T., O.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 59—60°.

1.2 (oder 2.3)-Dibrom-hydrinden-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{12}H_{12}O_2Br_2 = H_2C<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\CHBr\end{smallmatrix}>CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $BrHC<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\CHBr\end{smallmatrix}>CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-äthylester und Brom in Chloroform (Wislicenus, Mauthe, *A.* **436**, 33). — Zersetzliche Krystalle (aus Benzol). F: 86°.

17. ***Hydrinden-carbonsäure-(5)*** $C_{10}H_{10}O_2$, Formel II (H 620). *B.* Aus Hydrinden und Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung, neben wenig (nicht näher beschriebener) Hydrinden-carbonsäure-(4) (?) (v. Braun, Kirschbaum, Schuhmann, *B.* **58**, 1160). Durch Einw. von Kohlendioxyd auf die Magnesiumverbindung des 5-Brom-hydrindens in Äther (Borsche, Bodenstein, *B.* **59**, 1914). Bei der Oxydation von 5-Acetyl-hydrinden mit Permanganat (v. Br., K., Sch., *B.* **58**, 1164) oder besser mit Natriumhypobromit-Lösung (Borsche, Pommer, *B.* **54**, 107). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 178—179° (v. Br., K., Sch.), 183° (Bo., P.; Bo., B.). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bei 140° oder mit alkal. Permanganat-Lösung Trimellitsäure (v. Br., K., Sch.; Bo., P.). Gibt mit Salpeterschwefelsäure bei —10° 4-Nitro-hydrinden-carbonsäure-(5) (Borsche, John, *B.* **57**, 660).

I. [Formel: C_6H_4-Ring mit $-CH_2-$, $>CH_2$, $-CH(CO_2H)-$] II. [Formel: $HO_2C \cdot C_6H_3$-Ring mit $-CH_2-$, $>CH_2$, $-CH_2-$] III. [Formel: $HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2)$-Ring mit $-CH_2-$, $>CH_2$, $-CH_2-$]

Chlorid $C_{10}H_9OCl = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>C_6H_3 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Phosphorpentachlorid (v. Braun, Kirschbaum, Schuhmann, *B.* **58**, 1160). — Kp_{12}: 140—142° (v. Br., K., Sch.). — Gibt bei der Umsetzung mit Hydrinden in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff Dihydrindyl-(5.5')-keton (Borsche, John, *B.* **57**, 660).

Amid $C_{10}H_{11}ON = H_2C{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln des Chlorids mit Ammoniak (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMANN, *B.* 53, 1160). — Krystalle. F: 137—138° (v. B., K., SCH.). Schwer löslich in Alkohol (v. B., K., SCH.). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumhypobromit-Lösung 5-Amino-hydrinden (BORSCHE, JOHN, *B.* 57, 658).

Nitril, 5-Cyan-hydrinden $C_{10}H_9N = H_2C{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}C_6H_3\cdot CN$. *B.* Aus Hydrinden und Bromcyan in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BORSCHE, POMMER, *B.* 54, 106 Anm. 1). — Öl. Kp_{15}: 105°.

4-Nitro-hydrinden-carbonsäure-(5) $C_{10}H_9O_4N$, Formel III auf S. 411. *B.* Beim Behandeln von Hydrinden-carbonsäure-(5) mit Salpeterschwefelsäure bei —10° (BORSCHE, JOHN, *B.* 57, 660). — F: ca. 140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure und nachfolgenden Destillation mit Ätzkalk erhält man 4-Amino-hydrinden.

Amid $C_{10}H_{10}O_3N_2 = H_2C{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}C_6H_2(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 194° (BORSCHE, JOHN, *B.* 57, 660).

3. Carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_2$.

1. ***4-Phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), γ-Benzyliden-buttersäure, δ-Phenyl-Δ^γ-pentensäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Beim Kochen der Säure (E I 258) mit Thionylchlorid in Petroläther (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 710). — $Kp_{0,15}$: 100—105°.

2-Brom-4-phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), β-Brom-γ-benzyliden-buttersäure $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (vgl. E I 258). *B.* Neben α-Brom-cinnamylidenessigsäure vom Schmelzpunkt 182—183° beim Behandeln von Cinnamylidenessigsäure (F: 165°) mit Brom in Schwefelkohlenstoff + Äther und Aufbewahren oder Erhitzen des Reaktionsgemisches (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 434, 175). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 135° bis 136°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Ozonisieren in Chloroform bei —5° und Erhitzen des erhaltenen Ozonids mit Wasser Benzaldehyd und Benzoesäure. Beim Behandeln mit Sodalösung bei 60° entstehen Cinnamylidenessigsäure und ein ungesättigter Kohlenwasserstoff.

1.2-Dibrom-4-phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1)-methylester, α.β-Dibrom-γ-benzyliden-buttersäure-methylester, α.β-Dibrom-β-styryl-propionsäure-methylester $C_{12}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. Das H 621 unter dieser Formel beschriebene Produkt vom Schmelzpunkt 126° ist ein Gemisch aus Cinnamylidenessigsäure-methylester und dessen Tetrabromid gewesen (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 434, 170). — *B.* Aus Cinnamylidenessigsäure-methylester und Brom in Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht (v. AU., M., *A.* 434, 178). — Würfel (aus Benzin). F: 80—81°. — Gibt bei der Einw. von Ozon in Essigester und Spaltung des erhaltenen Ozonids mit Wasser neben anderen Produkten Benzoesäure und Benzaldehyd. Beim Behandeln einer Lösung in Aceton mit der berechneten Menge 1n-Natronlauge entsteht der Methylester der bei 194° schmelzenden α-Brom-cinnamylidenessigsäure.

1.2.3-Tribrom-4-phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), α.β.γ-Tribrom-γ-benzyliden-buttersäure $C_{11}H_9O_2Br_3 = C_6H_5\cdot CH{:}CBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Brom-cinnamylidenessigsäure und Brom in Chloroform (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 434, 184). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 146—147°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Benzin. — Zersetzt sich bei der Einw. von Natronlauge oder Sodalösung sowie beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln. Gibt bei der Ozonspaltung Benzaldehyd und halogenhaltige saure Produkte.

2. ***4-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1), γ-Benzyl-vinylessigsäure, δ-Phenyl-Δ^β-pentensäure,*** „Hydrocinnamenylacrylsäure" $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 621; E I 258). Zur Konstitution vgl. LOWRY, BURGESS, *Soc.* 123, 2117. — *B.* Entsteht in sehr guter Ausbeute beim Kochen von 4-Phenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.1) (vgl. H 621) mit Wasser (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 708; vgl. QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 517). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 96; *C.* 1926 I, 80. — Beim Verfüttern an Hunde treten im Harn Benzoylglucuronsäure und Hippursäure auf (QUICK).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 709). — Kp_{11}: 154—156°.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Thionylchlorid in Benzol oder Petroläther (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 709). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 139—140°; $Kp_{0,2}$: 98—100°.

3. ***4-Phenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1), γ-Benzyl-crotonsäure, δ-Phenyl-Δ^{α}-pentensäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (H 621; E I 258). *B.* Beim Kochen von 4-Phenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.1) mit 5%iger wäßriger Pyridin-Lösung, neben geringen Mengen 4-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 708). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 96; *C.* 1926 I, 80. — Beim Verfüttern an Hunde treten im Harn Benzoylglucuronsäure und Hippursäure auf (QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 519).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol oder aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 709). — Kp_{13}: 156—159°.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Thionylchlorid auf die Säure (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 708). — Kp_{15}: 149—150°.

4. ***3-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)(?), γ-Methyl-γ-phenyl-vinylessigsäure (?)*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Durch Umsetzung von β-Benzoyl-propionsäure-äthylester mit Methylmagnesiumjodid in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad, und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Schwefelsäure (MAYER, STAMM, *B.* 56, 1430). — Blättchen (aus Petroläther). F: 75—78°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid und Tierkohle in neutraler wäßriger Lösung γ-Phenyl-n-valeriansäure.

5. ***1-Phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), Allyl-phenyl-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H$. Inaktive Form (H 622). *B.* Durch Verseifung des Benzylesters mit alkoh. Kalilauge (RAMART, HALLER, *C. r.* 178, 1586). — Kp_{12}: 130—135°.

Benzylester $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumamid auf Phenylessigsäure-benzylester in Äther oder Benzol bei 0° unter vermindertem Druck und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Allylbromid (RAMART, HALLER, *C. r.* 178, 1586). — Öl. Kp_{25}: 210—212°.

Amid, Allyl-phenyl-acetamid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dem Nitril durch Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge oder 85%iger Schwefelsäure (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 272). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 60°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-Allyl-β-phenyl-äthylalkohol (R., A., *A. ch.* [10] 8, 289).

Nitril, Allyl-phenyl-acetonitril, α-Allyl-benzylcyanid $C_{11}H_{11}N = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (H 622). *B.* Neben überwiegenden Mengen Diallyl-phenyl-acetonitril bei der Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Allylbromid auf Benzylcyanid (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 272). — Kp_{15}: 131—133° (Höchster Farbw., D.R.P. 389948; *C.* 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1257).

6. ***2-Methyl-3-phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), β-Methyl-γ-phenyl-vinylessigsäure, β-Benzyliden-buttersäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Bei 80—81° schmelzende Form[1]). *B.* Durch Umsetzung von β.β-Dimethyl-styrol mit α-Phenyl-isopropyl-kalium (Syst. Nr. 2357) in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in das Reaktionsgemisch (ZIEGLER, Mitarb., *A.* 473, 24). — Krystalle (aus Benzin). F: 80—81°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol β-Benzyl-buttersäure. — $AgC_{11}H_{11}O_2$.

7. ***1-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(2), α-Benzyl-crotonsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

3-Chlor-1-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(2), β-Chlor-α-benzyl-crotonsäure $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:CCl\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben einer nicht rein erhaltenen stereoisomeren Form beim Behandeln von α-Benzyl-acetessigsäure-äthylester mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Verseifen des entstandenen β-Chlor-α-benzyl-crotonsäure-chlorids mit rauchender Salzsäure (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] 124, 23). Läßt sich von dem Stereoisomeren durch Krystallisation aus Wasser trennen. — Nadeln (aus Ligroin). F: 103°.

8. ***2-Phenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1), β-Äthyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CO_2H$. Bei 95° schmelzende Form, β-Äthyl-trans-zimtsäure (H 624; E I 259). *B.* Beim Kochen von β-Oxy-β-phenyl-n-valeriansäure mit Acetanhydrid (JOHNSON, KON,

[1]) Bei 111—113° schmelzende Form s. H 622; E I 258.

Soc. **1926**, 2753). Eine weitere Bildung s. unten bei 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Propiophenon und Oxalsäure. Lagert sich beim Kochen mit 50%iger Kalilauge zu ca. 70% in 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) um; daneben entstehen geringe Mengen Propiophenon. Dieselbe Umlagerung erfolgt auch teilweise beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; hierbei entstehen außerdem α-Äthyl-styrol und wenig β-Phenyl-γ-valerolacton (?) (Syst. Nr. 2463).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 259). *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2754). — Kp_{14}: 145°. $D_4^{18,5}$: 1,0234. $n_D^{18,5}$: 1,5283. — Gibt bei der Ozonspaltung Propiophenon und Glyoxylsäure.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2754). — Kp_{18}: 142°. — Lagert sich beim Erhitzen auf 140—160° teilweise in 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)-chlorid um. Gibt beim Behandeln mit Wasser β-Äthyl-trans-zimtsäure und 10—14% 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1). Bei der Umsetzung mit Methylzinkjodid in Benzol + Äthylacetat unter Kühlung bildet sich 3-Phenyl-hexen-(3)-on-(5).

9. ***2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Oxy-β-phenyl-n-valeriansäure-äthylester beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat oder besser beim Kochen mit Phosphoroxychlorid in Benzol und Verseifen des entstandenen Estergemisches mit Kalilauge, neben β-Äthyl-trans-zimtsäure; man trennt die Isomeren über die basischen Kupfersalze (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2753). — Flüssigkeit. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Acetaldehyd, Essigsäure und Benzoesäure. Lagert sich beim Kochen mit 50%iger Kalilauge zu ca. 25% in β-Äthyl-trans-zimtsäure um; daneben entsteht etwas Propiophenon. Teilweise Umlagerung in β-Äthyl-trans-zimtsäure erfolgt auch beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; hierbei entstehen außerdem α-Äthyl-styrol und wenig β-Phenyl-γ-valerolacton(?) (Syst. Nr. 2463).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2754). — Kp_{14}: 143°. $D_4^{18,5}$: 1,0285. $n_D^{18,5}$: 1,5295. — Gibt bei der Ozonspaltung Acetaldehyd, Spuren von Propiophenon und etwas Acetophenon.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2754). — Kp_{18}: 140°. — Lagert sich beim Erhitzen auf 140—160° teilweise in β-Äthyl-trans-zimtsäure-chlorid um. Gibt beim Behandeln mit Wasser 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) und 10—14% β-Äthyl-trans-zimtsäure. Liefert mit Methylzinkjodid in Benzol + Äthylacetat unter Kühlung 3-Phenyl-hexen-(2)-on-(5).

10. ***3-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(2), α.β-Dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) ***Feste α.β-Dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2H$ (E I 260). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, RINKE, *B.* **56**, 773. — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* **176**, 991; vgl. a. V., *Rev. gén. Sci. pures appl.* **35**, 514; *C.* **1924** II, 2328.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 260). *B.* Durch Umsetzung von Acetophenon mit dl-α-Brom-propionsäure-äthylester bei Gegenwart von Zink in Benzol, Destillation im Vakuum und nachfolgendes Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 150° (v. BRAUN, *A.* **451**, 47). — Kp_{13}: 133°. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin α.β-Dimethyl-hydrozimtsäure-äthylester. Liefert beim Behandeln mit Alkali Acetophenon, Propionsäure und nur wenig α.β-Dimethyl-zimtsäure.

b) ***Derivat einer α.β-Dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2H$, ***dessen sterische Einheitlichkeit fraglich ist.***

Methylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch längere Einw. von Diazomethan auf α-Methyl-zimtsäure-methylester in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 200° (v. AUWERS, CAUER, *A.* **470**, 295, 309). — Farbloses Öl. Kp_{17}: 134°. $D_4^{22,2}$: 1,0493. $n_\alpha^{22,2}$: 1,5277; $n_{587,6}^{22,2}$: 1,5338; $n_\beta^{22,2}$: 1,5471; $n_\gamma^{22,2}$: 1,5597.

11. ***2-p-Tolyl-propen-(1)-carbonsäure-(1), β-p-Tolyl-crotonsäure, 4.β-Dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. Höherschmelzende Form (H 624; E I 260). Liefert bei der Hydrierung in 80%igem Alkohol in Gegenwart von Nickel inakt. 4.β-Dimethyl-hydrozimtsäure (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* **7**, 664).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 624; E I 261). *B.* Beim Kochen von β-Oxy-β-p-tolyl-buttersäure-äthylester mit 85%iger Ameisensäure (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* **7**, 664).

12. *α - [2.4 - Dimethyl - phenyl] - acrylsäure, 2.4 - Dimethyl - atropasäure* $C_{11}H_{12}O_2$, Formel I.

β-Chlor-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-acrylsäure, β-Chlor-2.4-dimethyl-atropasäure $C_{11}H_{11}O_2Cl$ $= (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:CHCl) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β.β-Dichlor-α-[2.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure-äthylester mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (v. Auwers, Ziegler, *A.* 425, 294). — Tafeln (aus Petroläther). F: 111°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

13. *1-Benzyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)* $C_{11}H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (E I 261). Vgl. dazu noch Haller, Benoist, *A. ch.* [9] 17, 33.

Amid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_3H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 261). Vgl. dazu noch Haller, Benoist, *A. ch.* [9] 17, 33.

14. *5.6.7.8 - Tetrahydro - naphthalin - carbonsäure - (1), Tetralin - carbonsäure-(5), 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(1), ar. Tetrahydro-α-naphthoesäure* $C_{11}H_{12}O_2$, Formel II (vgl. H 625). Das bei 128° schmelzende Präparat von Bamberger, Bordt (*B.* 22, 629) ist wahrscheinlich nicht einheitlich gewesen (v. Braun, *B.* 55, 1704). Dasselbe gilt für eine von Ranedo, León (*An. Soc. españ.* 25, 430; *C.* 1928 I, 1185) bei der katalytischen Hydrierung von α-Naphthoesäure als Nebenprodukt erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 134° bis 135°, deren Amid bei 176—177° schmilzt. — *B.* Tetralin-carbonsäure-(5) entsteht bei der Oxydation von Tetralin-aldehyd-(5) mit Permanganat (v. Braun, *B.* 55, 1708). Durch Hydrierung von α-Naphthoesäure in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig (Ranedo, León, *An. Soc. españ.* 25, 429; *C.* 1928 I, 1185). Beim Erhitzen des Nitrils mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 120° (v. B., *B.* 55, 1704). Beim Erhitzen von diazotierter 6-Amino-tetralin-carbonsäure-(5) mit Alkohol in Gegenwart von Kupferpulver (v. B., *A.* 451, 29). — Krystalle (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Eisessig). F: 146° (R., L.), 150° (v. B., *B.* 55, 1704; *A.* 451, 29).

I. (CH_3; $\cdot CH_3$; $CH_2:C\cdot CO_2H$) II. (H_2C, CH_2, H_2C, CH_2; CO_2H) III. (CO_2H; CH, CH_2, CH_2, CH_2) IV. (H_2C, CH_2, H_2C, CH_2; $\cdot CO_2H$)

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_{10}H_{11} \cdot COCl$. Kp_{55}: 190° (Ranedo, León, *An. Soc. españ.* 25, 429; *C.* 1928 I, 1185).

Amid $C_{11}H_{13}ON = C_{10}H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$ (H 625). Krystalle (aus verd. Methanol). F: 181—182° (Ranedo, León, *An. Soc. españ.* 25, 429; *C.* 1928 I, 1185).

Nitril, 5-Cyan-tetralin, Tetralyl-(5)-cyanid $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_{11} \cdot CN$ (vgl. H 625; E I 261). Das Präparat von Bamberger, Bordt (*B.* 22, 628) ist nicht einheitlich gewesen (v. Braun, *B.* 55, 1704). — *B.* Die Ausbeute bei der Umsetzung von diazotiertem 5-Amino-tetralin (ar. Tetrahydro-α-naphthylamin) mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung auf dem Wasserbad (H 625) beträgt ca. 20% (v. B.). — Gelbliche Krystalle. F: 48°; Kp_{15}: 153° (v. B.). — Wird von Natrium und Alkohol zu 5-Amino-methyl-tetralin reduziert (v. B.); bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 110—130° und 20 Atm. entsteht außerdem sehr wenig Bis-[tetralyl-(5)-methyl]-amin (v. B., Blessing, Zobel, *B.* 56, 2000). Geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 120° in Tetralin-carbonsäure-(5) über (v. B.).

15. *1.2.3.4 - Tetrahydro - naphthalin - carbonsäure - (1), Tetralin - carbonsäure-(1), 1.2.3.4 - Tetrahydro - naphthoesäure - (1), ac. Tetrahydro -α- naphthoesäure* $C_{11}H_{12}O_2$, Formel III. Inakt. Form (H 626; E I 261). *B.* Durch Reduktion von 4-Äthoxy-naphthoesäure-(1) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd (Kamm, McClugage, *Am. Soc.* 38 [1916], 429; K., McC., Landstrom, *Am. Soc.* 39 [1917], 1247). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig Dekahydro-α-naphthoesäure (S. 48) (Ranedo, León, *An. Soc. españ.* 25, 432; *C.* 1928 I, 1185).

16. *5.6.7.8 - Tetrahydro - naphthalin - carbonsäure - (2), Tetralin - carbonsäure-(6), 5.6.7.8 - Tetrahydro - naphthoesäure - (2), ar. Tetrahydro-β-naphthoesäure* $C_{11}H_{12}O_2$, Formel IV (H 626). *B.* Aus Tetralin und Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (v. Braun, Kirschbaum, Schuhmann, *B.* 53, 1161). Durch Oxydation von Tetralin-aldehyd-(6) mit Permanganat (v. Braun, *B.* 55, 1709) oder von 6-Chloracetyl-tetralin mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung (Schroeter, *B.* 57, 2015). Durch Hydrierung von β-Naphthoesäure oder von x.x-Dihydro-β-naphthoesäure vom

Schmelzpunkt 132—133° in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* **26**, 427, 428; *C.* **1929** I, 2049). Beim Verkochen von diazotierter 7-Amino-tetralin-carbonsäure-(6) mit Alkohol (v. B., *A.* **451**, 30). — Krystalle (aus Alkohol). F: 153° (v. B., *A.* **451**, 30; L., CH.). Kp_{14}: 216° (v. B., K., SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr Trimellitsäure (v. B., K., SCH.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol Dekahydro-β-naphthoesäure A und C (S. 49), bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol bei 150° Dekahydro-β-naphthoesäure B und sehr wenig Dekahydro-β-naphthoesäure D (KAY, STUART, *Soc.* **1926**, 3040; vgl. a. v. B., K., SCH.).

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_{10}H_{11}\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Phosphorpentachlorid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMANN, *B.* **53**, 1161). — Kp_{50}: 196—197° (LEON, CHARRO, *An. Soc. españ.* **26**, 428; *C.* **1929** I, 2049); Kp_{13}: 162° (v. B., K., SCH.).

Amid $C_{11}H_{13}ON = C_{10}H_{11}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMANN, *B.* **53**, 1161). — Blättchen (aus Alkohol + Petroläther). F: 137° bis 138° (v. B., K., SCH.), 139° (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* **26**, 428; *C.* **1929** I, 2049). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther (v. B., K., SCH.). — Liefert bei der Behandlung mit Brom und Alkali 6-Amino-tetralin (v. B., K., SCH.).

Nitril, 6-Cyan-tetralin, Tetralyl-(6)-cyanid $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_{11}\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von diazotiertem 6-Amino-tetralin mit Kupfersulfat und Kaliumcyanid in wäßr. Lösung (v. BRAUN, *B.* **55**, 1706). — Nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte; F: 20—21° (v. B.). Kp_{11}: 151—152° (v. B.). — Wird von Natrium und Alkohol zu 6-Aminomethyl-tetralin reduziert (v. B.); bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 110—130° und 20 Atm. entsteht außerdem Bis-[tetralyl-(6)-methyl]-amin (v. B., BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 2000).

17. ***1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), Tetralin-carbonsäure-(2), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(2), ac. Tetrahydro-β-naphthoesäure*** $C_{11}H_{12}O_2$, Formel V. Inakt. Form (H 627; E I 262). *B.* Beim Schmelzen von Tetralin-dicarbonsäure-(2.2) (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* **56**, 2151). Aus Tetralon-(4)-carbonsäure-(2) durch Reduktion nach CLEMMENSEN (v. B., *B.* **61**, 443). Bei der Einw. von Natrium in Cyclohexanol auf die Enolform des Tetralon-(4)-carbonsäure-(2)-äthylesters bei 190—200°, neben anderen Produkten (HÜCKEL, GOTH, *B.* **57**, 1289). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 97—98° (v. B., Z.). Kp_{15}: 168—170° (v. B.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig Dekahydro-β-naphthoesäure in wahrscheinlich sterisch nicht einheitlicher Form (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* **26**, 428; *C.* **1929** I, 2049).

V. [Formel: Benzolring, kondensiert mit Ring aus CH_2—$CH\cdot CO_2H$—CH_2—CH_2]

18. ***3-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)}{CH(CO_2H)}>CH_2$.

1.2 (oder 2.3)-Dibrom-3-methyl-hydrinden-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{13}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)}{CBr(CO_2\cdot C_2H_5)}>CHBr$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr(CH_3)}{CH(CO_2\cdot C_2H_5)}>CHBr$. *B.* Aus 1 (oder 3)-Methyl-inden-carbonsäure-(1 oder 3)-methylester und Brom in Chloroform (WISLICENUS, MAUTHE, *A.* **436**, 33). — Zersetzliche Krystalle (aus Methanol). F: 87—88°. Siedet unter 11 mm Druck bei 170—185°.

4. Carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_2$.

1. ***1-Phenyl-penten-(4)-carbonsäure-(2), Allyl-benzyl-essigsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Behandlung von Natriummalonester mit Allylbromid und Benzylchlorid, Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd (DARZENS, *C. r.* **183**, 750). — Gibt bei mehrtägiger Einw. von 78%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 1-Methyl-tetralin-carbonsäure-(3) und γ-Methyl-α-benzyl-butyrolacton (Syst. Nr. 2463) (D., *C. r.* **183**, 749, 1110).

Äthylester $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase in Gegenwart von Phosphatpuffer (p_H 7,0) bei 37°: DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* **20**, 534.

2. ***1-Phenyl-penten-(4)-carbonsäure-(4), δ-Phenyl-α-methylen-n-valeriansäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot C({:}CH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Dimethylaminomethyl-[γ-phenyl-propyl]-malonsäure (Syst. Nr. 1908) in dauernd neutral gehaltener wäßriger Lösung (MANNICH, GANZ, *B.* **55**, 3494). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 45°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — $AgC_{12}H_{13}O_2$. Blättchen (aus Wasser).

3. ***2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1), γ-Äthyl-β-phenyl-vinylessigsäure, β-Phenyl-Δ^β-hexensäure, β-Propyliden-hydrozimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C({:}CH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben höherschmelzender β-Propyl-zimtsäure durch Kochen von β-Oxy-β-propyl-hydrozimtsäure-äthylester mit Phosphoroxychlorid in Benzol und nach-

folgende Verseifung (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2755). — Flüssig. — Gibt bei der trockenen Destillation α-Propyl-styrol. Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung erhält man Propionsäure und Benzoesäure. Lagert sich beim Kochen mit 10%iger oder 50%iger Kalilauge zu 52% in höherschmelzende β-Propyl-zimtsäure um. Teilweise Umlagerung in höherschmelzende β-Propyl-zimtsäure erfolgt auch beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; dabei entstehen außerdem α-Propyl-styrol und wenig γ-Äthyl-β-phenyl-butyrolacton (?). — Das basische Kupfersalz ist schwer löslich in Äther.

Methylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot C(:CH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der Säure (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2756). — Kp_{12}: 133°. $D_4^{19,5}$: 1,0297. $n_D^{19,5}$: 1,5331. — Gibt bei der Ozonisierung und Zersetzung des krystallisierten Ozonids Propionaldehyd und Benzoylessigsäure.

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot C(:CH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2755). — Kp_{40}: 159°. — Lagert sich bei 3-stdg. Erhitzen zu ca. 45% in das Chlorid der höherschmelzenden β-Propyl-zimtsäure um. Bei der Zersetzung mit Wasser entsteht bis zu 20% höherschmelzende β-Propyl-zimtsäure.

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C(:CH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Diese Konstitution wird der E I 263 als Amid der höherschmelzenden β-Propyl-zimtsäure aufgeführten Verbindung zugeschrieben (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2750, 2756). — *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von PCl_5 und Ammoniak auf 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1) oder auf höherschmelzende β-Propyl-zimtsäure (J., K., *Soc.* **1926**, 2755). — Nadeln (aus Äthylacetat). F: 101°.

4. ***2-Phenyl-penten-(1)-carbonsäure-(1), β-Propyl-zimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende β-Propyl-zimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2H$ (H 628; E I 263). *B.* Aus β-Oxy-β-propyl-hydrozimtsäure-äthylester durch Behandlung mit Schwefelsäure (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 912) oder, neben β-Propyliden-hydrozimtsäure, durch Kochen mit Phosphoroxychlorid in Benzol und nachfolgende Verseifung (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2755; vgl. dazu KON, LINSTEAD, WRIGHT, *Soc.* **1934**, 599, 600). — F: 96,5° (J., K.). — Gibt bei der trockenen Destillation α-Propyl-styrol (J., K.). Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Butyrophenon und Oxalsäure (J., K.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht β-Propyl-hydrozimtsäure (C., R.). Lagert sich beim Kochen mit 10%iger oder 50%iger Kalilauge teilweise in 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1) um (J., K.). Dieselbe Umlagerung erfolgt auch teilweise beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; hierbei entstehen außerdem α-Propyl-styrol und wenig γ-Äthyl-β-phenyl-butyrolacton (?) (J., K.). Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von PCl_5 und Ammoniak 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1)-amid (?) (J., K.). Bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Anilin in kaltem Pyridin bildet sich β-Propyl-zimtsäure-anilid (?) neben wenig 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1)-anilid; die letztgenannte Verbindung bildet sich als einziges Reaktionsprodukt bei aufeinanderfolgender Einw. von PCl_5 in siedendem Äther und von überschüssigem Anilin (J., K.).

Methylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der β-Propyl-zimtsäure (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2756). — Kp_{12}: 135°. $D_4^{18,8}$: 1,0017. $n_D^{18,8}$: 1,5215. — Gibt bei der Ozonisierung und Zersetzung des öligen Ozonids Butyrophenon und Glyoxylsäure.

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5):CH\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2755). — Kp_{40}: 160°. — Lagert sich bei 3-stdg. Erhitzen zu ca. 55% in 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1)-chlorid um. Bei der Zersetzung mit Wasser entstehen bis zu 20% 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1).

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 263). Wird von JOHNSON, KON (*Soc.* **1926**, 2750, 2756) als Amid der 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1) angesehen.

b) ***Niedrigerschmelzende β-Propyl-zimtsäure, Allo-β-propyl-zimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2H$.

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO\cdot NH_2$ (vgl. E I 263). F: 101° (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2756).

5. ***3-Methyl-2-phenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1), β-Isopropyl-zimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. *B.* Neben 3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) durch Umsetzung von Isobutyrophenon mit Bromessigester und Magnesium in Benzol, Kochen des Reaktionsprodukts mit Phosphoroxychlorid in Benzol und nachfolgende Verseifung (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2756). — Nadeln (aus Petroläther). F: 94°. — Liefert bei der trockenen Destillation α-Isopropyl-styrol. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Oxalsäure

und Isobutyrophenon. Lagert sich beim Kochen mit 50%iger Kalilauge teilweise in 3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) um. Dieselbe Umlagerung erfolgt auch teilweise beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; hierbei entstehen außerdem α-Isopropyl-styrol und geringe Mengen eines Lactons (Kp_{16}: 178°). Gibt bei der Einw. von Thionylchlorid in kaltem Pyridin oder von Phosphorpentachlorid in siedendem Äther und Behandlung der Reaktionsprodukte mit Anilin 3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)-anilid (?) und geringe Mengen β-Isopropyl-zimtsäure-anilid (?). — Basisches Kupfersalz. Ziemlich leicht löslich in Äther.

6. ***3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1), γ.γ-Dimethyl-β-phenyl-vinylessigsäure, γ-Methyl-β-phenyl-Δ^β-pentensäure*** $C_{12}H_{14}O_2$ = $(CH_3)_2C:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 95° (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2756). — Bei der trockenen Destillation erhält man α-Isopropyl-styrol. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Benzoesäure, Essigsäure und Aceton. Lagert sich beim Kochen mit 50%iger Kalilauge zu 54% in β-Isopropyl-zimtsäure um. Teilweise Umlagerung in β-Isopropyl-zimtsäure erfolgt auch beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; hierbei entstehen außerdem α-Isopropyl-styrol und geringe Mengen eines Lactons (Kp_{16}: 178°). — Basisches Kupfersalz. Ziemlich schwer löslich in Äther.

3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)-amid (?) $C_{12}H_{15}ON$ = $(CH_3)_2C:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (?). *B.* Aus β-Isopropyl-zimtsäure und aus 3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) über das Chlorid (JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2757). — Nadeln (aus Äthylacetat). F: 113°.

7. ***3-p-Tolyl-buten-(2)-carbonsäure-(1), γ-Methyl-γ-p-tolyl-vinylessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 263)[1]). *B.* Durch Umsetzung von β-p-Toluyl-propionsäure-äthylester mit Methylmagnesiumbromid in Äther und nachfolgende Zersetzung mit Eis und Schwefelsäure, neben 2.2.5-Trimethyl-5-p-tolyl-tetrahydrofuran (RUPE, SCHÜTZ, *Helv.* **9**, 994). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle (MAYER, STAMM, *B.* **56**, 1431) oder Nickel (R., SCH.) in neutraler wäßriger Lösung γ-p-Tolyl-n-valeriansäure. — Magnesiumsalz. Blättchen (R., SCH.).

8. ***4-Isopropyl-zimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Cuminaldehyd mit Bromessigsäureäthylester und Zink in siedendem Benzol, Aufbewahren des Reaktionsprodukts mit Phosphortribromid in Benzol und nachfolgendes Erhitzen mit Dimethylanilin auf 180° (RUZICKA, STOLL, *Helv.* 5, 933). — Öl. Kp_{12}: 167—169°. — Liefert beim Erhitzen mit Natrium und Alkohol auf 120° 4-Isopropyl-hydrozimtalkohol und 4-Isopropyl-hydrozimtsäure.

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COCl$ (H 629). *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf 4-Isopropyl-zimtsäure (H 629) (LAMPE, Mitarb., *Roczniki Chem.* **9**, 446, 447; *C.* **1929 II**, 1915).

9. ***1-Phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_{12}H_{14}O_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}C_6H_5\\ CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von 1-Phenyl-1-formyl-cyclopentan mit Silberoxyd (LÉVY, SFIRAS, *C. r.* **187**, 46; *Bl.* [4] **49** [1931], 1835). — F: 156—157°.

Amid $C_{12}H_{15}ON$ = $C_6H_5\cdot C_5H_8\cdot CO\cdot NH_2$. F: 108° (LÉVY, SFIRAS, *C. r.* **187**, 46; *Bl.* [4] **49** [1931], 1835).

10. ***2-Phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_{12}H_{14}O_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH(C_6H_5)\\ H_2C\text{———}CH_2\end{matrix}\!>CH\cdot CO_2H$. Diese Konstitution schreiben v. BRAUN, KÜHN (*B.* **60**, 2560) einer Säure zu, die sie neben anderen Produkten beim Behandeln von 2-Brom-1-phenyl-cyclopentan mit Magnesium und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd erhielten; nach BAKER, LEEDS (*Soc.* **1948**, 976) hat dieses Präparat hauptsächlich aus 3-Phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (vgl. H 630) bestanden. Das hieraus durch Überführung in das Chlorid und Behandlung mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erhaltene, als 2.3-Trimethylen-hydrindon-(1) (E II 7, 323) aufgefaßte Keton (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **60**, 2561) wird von BAKER, LEEDS als 4-Oxo-1.3-äthylen-tetralin (s. nebenstehende Formel) angesehen.

11. ***5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(1)-essigsäure, Tetralyl-(5)-essigsäure, ar. α-Tetralylessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_2$, Formel I. Zur Konstitution vgl. E II 6, 549 Anm. 2. — *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthyl-essigsäureäthylester mit Natrium und Alkohol, neben β-[Tetralyl-(5)]-äthylalkohol (DE POMMEREAU, *C. r.* **175**, 105). — F: 131°.

[1]) Ist im Ergänzungswerk I irrtümlich als γ-Methyl-γ-p-tolyl-isocrotonsäure bezeichnet worden.

Nitril, 5-Cyanmethyl-tetralin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Tetralyl-(5)-methylchlorid mit Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol (v. Braun, Gruber, Kirschbaum, *B.* **55**, 3674). — Nadeln. F: 69—70°. Kp_{10}: 168—169°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-[Tetralyl-(5)]-äthylamin in mäßiger Ausbeute.

12. ***1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)-essigsäure, Tetralyl-(1)-essigsäure, ac. α-Tetralylessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_2$, Formel II. *B.* Aus 3.4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1) durch Hydrierung in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in alkal. Lösung (v. Braun, Gruber, Kirschbaum, *B.* **55**, 3673). — F: 35—36° (v. B., G., K.). Kp_{16}: 195—197° (v. B., Reutter, *B.* **59**, 1925); Kp_{13}: 192° (Schroeter, *B.* **58**, 720). Leicht löslich in allen Lösungsmitteln (v. B., G., K.). — Kupfersalz $Cu(C_{12}H_{13}O_2)_2$. Grün. Leicht löslich in Essigsäure, schwer in Wasser (Sch.).

I. (Formel: 5-Tetralyl mit $CH_2\cdot CO_2H$) II. (Formel: 1-Tetralyl mit $CH_2\cdot CO_2H$) III. (Formel: Tetralin mit CO_2H und CH_3)

Äthylester $C_{14}H_{18}O_2 = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hydrierung eines Gemisches von Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure-äthylester und 3.4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1)-äthylester in Gegenwart von Nickel bei 150° und 10 Atm. (Schroeter, *B.* **58**, 719). — Wurde nicht ganz rein erhalten. $Kp_{1,5}$: 160—164°. D_4^{20}: 1,0595. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-[Tetralyl-(1)]-äthylalkohol (v. Braun, Reutter, *B.* **59**, 1926).

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (v. Braun, Reutter, *B.* **59**, 1925). — Kp_{15}: 160—162°. — Beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad entsteht 1-Oxo-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen.

13. ***2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(1), 6-Methyl-tetralin-carbonsäure-(5)*** $C_{12}H_{14}O_2$, Formel III. *B.* Durch Umsetzung von 5-Brom-6-methyl-tetralin mit Magnesium in Äther und nachfolgende Behandlung mit Kohlendioxyd (Mayer, Schäfer, Rosenbach, *Ar.* **1929**, 576). — Nadeln (aus Eisessig). F: 172—173°. — Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr auf 180° Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4).

Äthylester $C_{14}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_{10}H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{21}: 194—196° (Mayer, Schäfer, Rosenbach, *Ar.* **1929**, 576).

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = CH_3\cdot C_{10}H_{10}\cdot COCl$. Kp_{26}: 170—175° (Mayer, Schäfer, Rosenbach, *Ar.* **1929**, 576).

14. ***1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), 1-Methyl-tetralin-carbonsäure-(2)*** $C_{12}H_{14}O_2$, Formel IV. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-3.4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2) mit Natriumamalgam in Natronlauge (v. Auwers, Möller, *J. pr.* [2] **109**, 148). — Blättchen (aus Benzin). F: 83—84°. Leicht löslich in heißem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. — Entfärbt Permanganat-Lösung langsam. Verkohlt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180°.

15. ***1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3), 4-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), 1-Methyl-tetralin-carbonsäure-(3)*** $C_{12}H_{14}O_2$, Formel V. *B.* Aus Allyl-benzyl-essigsäure bei mehrtägiger Einw. von 78%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, neben γ-Methyl-α-benzyl-butyrolacton (Darzens, *C. r.* **188**, 749, 1110). — Krystallpulver (aus 80%iger Essigsäure). F: 121°. Kp_{20}: 203—204°. — Wird bei mehrstündigem Erhitzen mit Schwefel auf 195—200° unter vermindertem Druck zu 1-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(3) dehydriert.

IV. (Formel: CH_3, $CH\cdot CO_2H$) V. (Formel: CH_3, $CH\cdot CO_2H$) VI. (Formel: Hydrinden mit $CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$)

Methylester $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_{10}H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Flüssigkeit. Kp_{15}: 170° (Darzens, *C. r.* **188**, 750).

16. ***Hydrinden-[β-propionsäure]-(1), β-[Hydrindyl-(1)]-propionsäure*** $C_{12}H_{14}O_2$, Formel VI. *B.* Durch Erhitzen des Nitrils mit konz. Salzsäure auf 120° (v. Braun, Reutter, *B.* **59**, 1924). — Krystalle (aus Petroläther). F: 50°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = C_9H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. Kp_{16}: 155° (v. Braun, Reutter, *B.* **59**, 1924). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Petroläther oder besser in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad 5-Oxo-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen.

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_9H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 90° (v. Braun, Reutter, *B.* **59**, 1924).

Nitril $C_{12}H_{13}N = C_9H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 1-[β-Brom-äthyl]-hydrinden und Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol (v. Braun, Reutter, *B.* **59**, 1924). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 160—162°.

5. Carbonsäuren $C_{13}H_{16}O_2$.

1. ***1-p-Tolyl-penten-(4)-carbonsäure-(2), α-Allyl-β-p-tolyl-propionsäure, Allyl-[4-methyl-benzyl]-essigsäure***, Allyl-p-xylyl-essigsäure $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Umsetzen der Natriumverbindung des 4-Methylbenzylmalonsäure-diäthylesters mit Allylbromid in Toluol, Verseifen des Reaktionsprodukts und anschließendes Erhitzen (Darzens, Heinz, *C. r.* **184**, 34). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{20}: 180°. — Gibt beim Aufbewahren mit 78%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 1.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3) und γ-Methyl-α-[4-methyl-benzyl]-butyrolacton.

Methylester $C_{14}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Kp_{15}: 146—150° (Darzens, Heinz, *C. r.* **184**, 34).

2. ***1'.2'.3'.4'.5'.6'-Hexahydro-diphenyl-carbonsäure-(2), 2-Cyclohexyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{16}O_2 = H_2C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Cook, Hewett, *Soc.* **1936**, 65, 70. — *B.* Durch partielle Hydrierung von Diphenyl-carbonsäure-(2) in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (Ranedo, León, *An. Soc. españ.* **23**, 113; *C.* **1925** I, 2557; C., H.; Fujise, *B.* **71** [1938], 2464; vgl. a. R., L., *An. Soc. españ.* **24**, 557; *C.* **1927** II, 1267). — F: 104° (C., H.), 102—103° (R., L.), 97,5—99,5° (F.). — Geht bei der Vakuumdestillation teilweise in 2-Phenyl-hexahydrobenzoesäure über (R., L., *An. Soc. españ.* **24**, 554; *C.* **1927** II, 1267). Liefert bei weiterer katalytischer Hydrierung niedrigerschmelzende Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(2) (R., L., *An. Soc. españ.* **23**, 113; *C.* **1925** I, 2557).

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Thionylchlorid (Ranedo, León, *An. Soc. españ.* **24**, 558; *C.* **1927** II, 1268). — Kp_{40}: 189°.

Amid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_{11}\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak (Ranedo, León, *An. Soc. españ.* **24**, 558; *C.* **1927** II, 1268). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 101—103°; ein aus einer besonders gereinigten Säure dargestelltes Amid sinterte bei 110—112° und war bei 134—135° völlig geschmolzen.

3. ***1.2.3.4.5.6-Hexahydro-diphenyl-carbonsäure-(2), 2-Phenyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-Phenyl-hexahydrobenzoesäure*** $C_{13}H_{16}O_2 =$ $H_2C{<}^{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}_{CH_2\text{———}CH_2}{>}CH\cdot CO_2H$ (H 631). Zur Konstitution der durch Reduktion von Diphenyl-carbonsäure-(2) erhaltenen Präparate vgl. Cook, Hewett, *Soc.* **1936**, 65, 70. — *B.* Durch Hydrierung von 2-Phenyl-Δ^3-tetrahydrobenzoesäure in Gegenwart von Palladiumschwarz in Eisessig (Cook, Hewett). Bei der Reduktion von Diphenyl-carbonsäure-(2) mit Natrium und Isoamylalkohol (Ranedo, León, *An. Soc. españ.* **23**, 113; *C.* **1925** I, 2557; C., H.; Fujise, *B.* **71** [1938], 2464; vgl. a. R., L., *An. Soc. españ.* **24**, 556; *C.* **1927** II, 1267). — Krystalle (aus Petroläther). F: 105—106° (F.), 105—107° (C., H.). $Kp_{0,02-0,03}$: 120—123° (F.).

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_6H_5\cdot C_6H_{10}\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (Ranedo, León, *An. Soc. españ.* **24**, 556; *C.* **1927** II, 1268; Cook, Hewett, *Soc.* **1936**, 70). — Krystalle (aus Äther). F: 85—86° (R., L.).

Amid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak (Ranedo, León, *An. Soc. españ.* **24**, 557; *C.* **1927** II, 1268). — Krystalle (aus Aceton + Benzol). F: 137°.

4. ***1'.2'.3'.4'.5'.6'-Hexahydro-diphenyl-carbonsäure-(4), 4-Cyclohexyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{16}O_2 = H_2C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 4-Cyclohexyl-acetophenon mit überschüssiger Natriumhypobromit-Lösung (Mayes, Turner, *Soc.* **1929**, 507). Beim Behandeln von diazotiertem 4-Cyclohexyl-anilin mit Natriumkupfer(I)-cyanid und Kochen des erhaltenen Nitrils mit alkoh. Kalilauge (M., T.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 199°. — $NaC_{13}H_{15}O_2$. Nadeln.

5. ***1.2.3.4.5.6-Hexahydro-diphenyl-carbonsäure-(4), 4-Phenyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), 4-Phenyl-hexahydrobenzoesäure*** $C_{13}H_{16}O_2$ =
$C_6H_5\cdot HC<{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$ (H 631). Die hochschmelzende Form (F: 200°) entsteht neben nicht rein erhaltener niedrigschmelzender Form bei der partiellen Hydrierung von Diphenyl-carbonsäure-(4) in Gegenwart von Platin in Eisessig (Ranedo, León, *An. Soc. españ.* **21**, 272; *C.* **1924** I, 768).

6. ***3-Methyl-1-phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_{13}H_{16}O_2$ =
$CH_3\cdot HC\cdot CH_2 \;/\; H_2C\cdot CH_2 > C <{}^{C_6H_5}_{CO_2H}$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Methyl-1-phenyl-1-formyl-cyclopentan mit Silberoxyd (Lévy, Sfiras, *C. r.* **187**, 47; *Bl.* [4] **49** [1931], 1836). — F: 124°.

7. ***β-[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-propionsäure, β-[Tetralyl-(1)]-propionsäure*** $C_{13}H_{16}O_2$, Formel I. *B.* Beim Erhitzen des Nitrils mit Salzsäure auf 120° (v. Braun, Reutter, *B.* **59**, 1926). — F: 83°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. Kp_{14}: 172—174° (v. Braun, Reutter, *B.* **59**, 1926). — Liefert bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid 1.8-Trimethylen-tetralon-(4).

Nitril $C_{13}H_{15}N = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 1-[β-Brom-äthyl]-tetralin und Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol (v. Braun, Reutter, *B.* **59**, 1926). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 182—184°.

8. ***β-[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäure, β-[Tetralyl-(2)]-propionsäure*** $C_{13}H_{16}O_2$, Formel II. *B.* Durch Reduktion von β-[4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäure (Syst. Nr. 1296) mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure (v. Braun, Bayer, Cassel, *B.* **60**, 2607). — F: 73°. Unter vermindertem Druck destillierbar. Sehr schwer löslich in Wasser.

I. $C_6H_4<{}^{CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2}_{CH_2\text{———}CH_2}$ II. $C_6H_4<{}^{CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H}_{CH_2\cdot CH_2}$ III. $CH_3\cdot C_6H_3<{}^{CH(CH_3)\cdot CH_2}_{CH_2\text{———}CH\cdot CO_2H}$

Äthylester $C_{15}H_{20}O_2 = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{14}: 188—190° (v. Braun, Bayer, Cassel, *B.* **60**, 2607). — D_4^{22}: 1,040. n_D^{22}: 1,5133. — Liefert beim Destillieren über Bleioxyd-Bimsstein im Kohlendioxyd-Strom bei schwacher Rotglut Naphthalin.

Amid $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. F: 130° (v. Braun, Bayer, Cassel, *B.* **60**, 2607). Schwer löslich in Wasser.

9. ***1.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3), 4.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), 1.7-Dimethyl-tetralin-carbonsäure-(3)*** $C_{13}H_{16}O_2$, Formel III. *B.* Neben γ-Methyl-α-[4-methyl-benzyl]-butyrolacton beim Aufbewahren von Allyl-[4-methyl-benzyl]-essigsäure mit 78%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (Darzens, Heinz, *C. r.* **184**, 34). — Krystalle (aus Eisessig). F: 142—144°. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel im Vakuum 1.7-Dimethyl-naphthalin-carbonsäure-(3).

Methylester $C_{14}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_{10}H_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{15}: 172° (Darzens, Heinz, *C. r.* **184**, 34).

10. ***γ-[Hydrindyl-(1)]-buttersäure*** $C_{13}H_{16}O_2$, Formel IV auf S. 422. *B.* Bei längerem Erwärmen von [β-Hydrindyl-(1)-äthyl]-malonsäure-diäthylester mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge und anschließendem Erhitzen im Vakuum (v. Braun, Rath, *B.* **60**, 1184). — Krystalle. F: 92°. Kp_{11}: 198°. Riecht schwach nach Buttersäure.

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_9H_9\cdot[CH_2]_3\cdot COCl$. Kp_{12}: 172° (v. Braun, Rath, *B.* **60**, 1184). — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff „6-Homotetraphthenketon" (E II **7**, 325) und andere Produkte.

6. Carbonsäuren $C_{14}H_{18}O_2$.

1. ***4-Phenyl-hepten-(1)-carbonsäure-(4), Propyl-allyl-phenyl-essigsäure*** $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H$.

Amid $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzylcyanid durch Einführung von Allyl und Propyl und nachfolgende Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (Lumière, Perrin, *C. r.* **188**, 618). — F: 55°. — Wirkt in großer Dosis hypnotisch.

2. ***3-Methyl-1.2.3.4.5.6-hexahydro-diphenyl-carbonsäure-(4'), 4-[3-Methyl-cyclohexyl]-benzoesäure*** $C_{14}H_{18}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 \text{---} CH_2}>CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Nitril, 1-Methyl-3-[4-cyan-phenyl]-cyclohexan $C_{14}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C_6H_4\cdot CN$. Linksdrehende Form. *B.* Beim Diazotieren von aktivem 1-Methyl-3-[4-amino-phenyl]-cyclohexan und nachfolgenden Behandeln mit Kupfer(I)-cyanid (v. BRAUN, *A.* 472, 86). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 166—168°. D_4^{19}: 1,0058. $[\alpha]_D^{20}$: —1,62°.

3. ***γ-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäure, γ-[Tetralyl-(5)]-buttersäure*** $C_{14}H_{18}O_2$, Formel V. *B.* Durch Kochen von β-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(1)]-propionsäure mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure unter mehrmaligem Einleiten von Chlorwasserstoff (SCHROETER, *B.* 57, 2028). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94—95°; Kp_{12}: 219—222° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Essigester und Ligroin (SCH.). — Liefert beim Erwärmen mit PCl_5 und nachfolgenden Destillieren unter vermindertem Druck 1-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren (SCH.; vgl. J. D. RIEDEL, D.R.P. 397150; *C.* 1924 II, 1405; *Frdl.* 14, 461).

$CH\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$ / CH_2 / CH_2 IV. $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / H_2C CH_2 H_2C CH_2 V. $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / CH CH_2 CH_2 CH_2 VI.

4. ***γ-[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäure, γ-[Tetralyl-(1)]-buttersäure*** $C_{14}H_{18}O_2$, Formel VI. *B.* Beim Verseifen von [β-Tetralyl-(1)-äthyl]-malonsäure-diäthylester und anschließenden Erhitzen im Vakuum (v. BRAUN, RATH, *B.* 60, 1185). — Geruchlose Krystalle. Kp_{12}: 212°.

Chlorid $C_{14}H_{17}OCl = C_{10}H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot COCl$. Kp_{16}: 195° (v. BRAUN, RATH, *B.* 60, 1185). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff „Homohexahydrobenznaphthenketon" (E II 7, 328).

5. ***γ-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure, γ-[Tetralyl-(6)]-buttersäure*** $C_{14}H_{18}O_2$, Formel VII. *B.* Durch Reduktion von β-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(2)]-propionsäure mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* 56, 628; SCHROETER, *B.* 57, 2017). — Krystalle (aus Alkohol oder Ameisensäure). F: 49—50° (K., SCH.), 50—52° (SCHR.). Kp_{15}: 218—220° (SCHR.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser (SCHR.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 1-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen (K., SCH.); bei Behandlung mit PCl_5 bei 60—80° und nachfolgender Vakuumdestillation entsteht außerdem 4-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren (SCHR.).

VII. H_2C CH_2 H_2C CH_2 $\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$

6. ***Eudesmiasäure*** $C_{14}H_{18}O_2 = C_{13}H_{17}\cdot CO_2H$. *V.* Findet sich als Amylester im äther. Öl von Eucalyptus aggregata (SMITH, *Pr. roy. Soc. N. S. Wales* 34 [1900], 75; *Ber. Schimmel* April 1901, S. 29; *C.* 1901 I, 1007). — Prismen (aus Wasser). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol, Benzin und Schwefelkohlenstoff. — Gibt ein Dibromid vom Schmelzpunkt 102—103°.

7. Carbonsäuren $C_{15}H_{20}O_2$.

1. ***1-Phenyl-octen-(1)-carbonsäure-(1), β-n-Hexyl-α-phenyl-acrylsäure, Önanthyliden-phenylessigsäure*** $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot C(CO_2H):CH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$.

Nitril $C_{15}H_{19}N = C_6H_5\cdot C(CN):CH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Bei der Kondensation von Önanthaldehyd mit Phenylacetonitril in Natriumäthylat-Lösung bei —10° (MCRAE, MANSKE, *Soc.* 1928, 490). — Kp_{13}: 168—170°. — Über Anlagerung von Blausäure vgl. MCR., M.; MCR., MCGINNIS, *Canad. J. Res.* 18 B, 90; *Chem. Abstr.* 34 [1940], 4064.

2. ***1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(5)(?)*** $C_{15}H_{20}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C \text{---} CH(CO_2H)}{H_2C\cdot C(CH_3)(C_6H_5)}>C(CH_3)_2$ (?) (H 632). Zur Konstitution vgl. a. SALMON-LEGAGNEUR, *A. ch.* [10] 8, 35. — *B.* Beim Erhitzen des Nitrils mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 125° bis 130° (S.-L., *C. r.* 182, 791; *A. ch.* [10] 8, 33). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140°.

Nitril, 1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-5-cyan-cyclopentan(?) $C_{15}H_{19}N = C_6H_5\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CN$. *B.* Aus dem Chlorid der α-Camphernitrilsäure und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid

(SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 182, 791; *A. ch.* [10] 8, 32). — Bewegliches Öl von durchdringendem Geruch. $Kp_{3,5}$: 153—155°. $[\alpha]_D^{14}$: +21,2° (absol. Alkohol; c = 13).

8. Carbonsäuren $C_{17}H_{24}O_2$.

1.2.2-Trimethyl-3-β-phenäthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-chlorid, Benzyl-d-campholsäure-chlorid $C_{17}H_{23}OCl$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot H_2C \cdot CH_2 > C(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus Benzyl-d-campholsäure (E I 264) und Thionylchlorid (RUPE, SULGER, *Helv.* 6, 263). — Öl. Kp_{12}: 167—169°.

1.2.2-Trimethyl-3-[β-brom-β-phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1), Hydrobromid der Benzalcampholsäure, Bromphenylhomocampholsäure $C_{17}H_{23}O_2Br$ = $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot H_2C \cdot CH_2 > C(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 632; E I 264). Diese Konstitution kommt auch der H 7, 399 als 3-[α-Brom-benzyl]-d-campher beschriebenen Verbindung zu (HALLER, PALFRAY, *C. r.* 178, 1648).

9. Carbonsäuren $C_{18}H_{26}O_2$.

4.8-Dimethyl-1-phenyl-nonen-(7)-carbonsäure-(1), Citronellyl-phenylessigsäure $C_{18}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CH_3)_2$. Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Kochen des Nitrils mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BECHERER, *Helv.* 8, 186). — Sirup. $Kp_{0,01}$: 145—147°. D_4^{20}: 0,9823. $[\alpha]_D^{20}$: +6,98° (unverdünnt); Rotationsdispersion: B.

Methylester $C_{19}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure unter Kühlung (BECHERER, *Helv.* 8, 186). — Kp_9: 190—191°; $Kp_{ca.\,0,01}$: 104°. Schwer löslich in Äther.

Äthylester $C_{20}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Analog dem Methylester (BECHERER, *Helv.* 8, 187). — Kp_9: 192—193°; siedet im Hochvakuum bei 105°.

Nitril $C_{18}H_{25}N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Einw. von Natriumamid auf Benzylcyanid in absol. Äther und nachfolgende Umsetzung mit Citronellylbromid (BECHERER, *Helv.* 8, 185). — Kp_{10}: 191—192°; $Kp_{0,01}$: 99°. [DELITZSCH]

10. Carbonsäuren $C_{20}H_{30}O_2$.

Literatur über Coniferen-Harzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$: M. VÈZES, G. DUPONT, Résines et Térébenthines [Paris 1924], S. 400—438, 527—529; O. ASCHAN, Naphthenverbindungen, Terpene und Campherarten [Leipzig 1929], S. 251—319; A. TSCHIRCH, E. STOCK, Die Harze, 3. Aufl., Bd. 1 [Berlin 1933], Band 2 [Berlin 1935]; L. F. FIESER, The chemistry of natural products related to phenanthrene [New York 1936], S. 49—70; ältere Literatur s. ferner bei VÈZES, *Monit. scient.* [5] 16 [1902], 339, 426; DUPONT, *Bl.* [4] 35, 1209—1270; neuere Literatur: PALKIN, *J. chem. Educ.* 12 [1935], 35; EMDE, *Cellulosech.* 16 [1935], 17; KRAFT, *A.* 520 [1935], 133; 524 [1936], 1; LOMBARD, CHÊNE, *Chim. et Ind.* 56 [1946], 271; Lo., *Bl.* [5] 13 [1946], 428; ZEISS, *Chem. Reviews* 42 [1948], 163; BARTON, *Quart. Reviews* 3 [1949], 36.

Die Coniferenharzsäuren bilden den Hauptbestandteil der nativen und der durch Hitze oder chemische Einwirkungen veränderten Harze der Coniferen [1]) (vgl. z. B. DUPONT, *Bl.* [4] 35, 1210, 1212). Die auf Coniferenharzsäuren bezüglichen Angaben, namentlich die der älteren Literatur, weisen zahlreiche Widersprüche auf, die auf Verschiedenheit der Herkunft und Verarbeitung der Ausgangsmaterialien sowie auf mangelnde Einheitlichkeit zurückzuführen sind (vgl. D., *Bl.* [4] 35, 1212; KÖHLER, *J. pr.* [2] 85 [1911], 561; A. TSCHIRCH, E. STOCK, Die

[1]) Coniferenharze lassen sich nach ihrer Entstehung in folgende Gruppen einteilen: 1. „Physiologische Harze des primären Harzflusses", die bereits im unverletzten Baum vorhanden sind. 2. „Pathologische Harze des sekundären Harzflusses", die sich bei Verletzungen des Kambiums bilden. Bei letzterer Gruppe unterscheidet man: a) die nativen Harze oder Balsame (Rohterpentin, französisch gemme), b) den daraus durch Schmelzen, Dekantation usw. gewonnenen gereinigten Terpentin (térébenthine), c) die durch Abpressen isolierten krystallinischen Ausscheidungen des Rohterpentins (Galipot), d) den Rückstand der Destillation oder Wasserdampf-Destillation des Terpentins bei ca. 150° (Kolophonium, französisch colophane, englisch rosin) (vgl. DUPONT, *Bl.* [4] 35, 1209, 1210; A. TSCHIRCH, E. STOCK, Die Harze, 3. Aufl., Bd. 2 [Berlin 1935], S. 479, 480; vgl. a. F. UNGER in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 2 [Berlin-Wien 1928], S. 87; H. WOLFF, ebenda, Bd. 6 [1930], S. 122)

Harze, 3. Aufl., Bd. 1 [Berlin 1933], S. 242; Bd. 2 [Berlin 1935], S. 479). Dazu kommt die Leichtigkeit, mit der die meisten Coniferenharzsäuren sich umlagern oder an der Luft Sauerstoff aufnehmen (vgl. z. B. FAHRION, *Z. ang. Ch.* **14** [1901], 1207; **15** [1902], 84; ASCHAN, *B.* **54**, 869; ROUIN, *Bl. Inst. Pin* **1927**, 97), und die Neigung zur Bildung von Mischkrystallen (DUFFOUR, *C. r.* **175**, 109).

Geschichtliches. Die ersten Angaben über krystallisierte Säuren aus Coniferenharzen stammen von RIESS (*Jahrbücher des polytechnischen Instituts in Wien*, Bd. 1 [1824], S. 435), BAUP (*A. ch.* [2] **31** [1826], 108) und UNVERDORBEN (*Ann. Phys.* [1] **11** [1827], 27, 230, 393; vgl. TROMMSDORFF, *A.* **13** [1835], 169, 174). Der von BAUP eingeführte Name Abietinsäure (acide abiétique) wurde von MALY (*Sber. Akad. Wien* [II] **44** [1861], 127; *J. pr.* [1] **86** [1862], 114) auf ein Säurepräparat aus amerikanischem Kolophonium übertragen; der Name Sylvinsäure (UNVERDORBEN) wird auch in neuerer Zeit wieder für Abietinsäure-Präparate benutzt (vgl. z. B. WIENHAUS, RITTER, SANDERMANN, *B.* **69** [1936], 2200 Anm. 8).

LAURENT (*A. ch.* [2] **72** [1839], 383; *A.* **34** [1840], 272) isolierte aus französischem Galipot eine als Pimarsäure bezeichnete Säure; aus diesem Gemisch konnte VESTERBERG (*B.* **18** [1885], 3331; **19** [1886], 2167; **20** [1887], 3248; vgl. CAILLIOT, *Bl.* [2] **21** [1874], 387) die linksdrehende Lävopimarsäure (S. 432) und die stark rechtsdrehende Dextropimarsäure (S. 433) abtrennen.

Über die qualitative und quantitative Zusammensetzung genuiner Roh-Harze, die bei der Gewinnung keiner thermischen oder chemischen Behandlung ausgesetzt waren, hat man erst in neuerer Zeit größere Klarheit erhalten. SANDERMANN (*B.* **71** [1938], 2005) sowie FLECK, PALKIN (*Ind. eng. Chem. Anal.* **14** [1942], 146) bestimmten den Lävopimarsäure-Gehalt verschiedener Harze. Nach HARRIS (*Am. Soc.* **70** [1948], 3673) setzen sich die ursprünglichen Harzsäuren von Pinus palustris aus etwa 30—35% Lävopimarsäure, 15—20% Neoabietinsäure, 15—20% Abietinsäure, je 8% Dextropimarsäure und Isodextropimarsäure und je 4% Dehydroabietinsäure und Dihydroabietinsäure zusammen. Die Proabietinsäure von KRAFT (*A.* **524** [1936] 1) ist nicht einheitlich (HARRIS, SPARKS, *Am. Soc.* **70** [1948], 3674). Auch die früher als ursprüngliche Bestandteile der Coniferenharze angesehenen Sapinsäuren (KLASON, KÖHLER, *J. pr.* [2] **73** [1906], 344; KÖ., *J. pr.* [2] **85** [1912], 539, 543; DUPONT, *Bl.* [4] **35**, 1221, 1233, 1256; *Chim. et Ind.* **19** [1928], Sonder-Nr., S. 555; RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* **6**, 669; VOCKE, *A.* **508** [1933], 11; PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* **55** [1933], 3677) wurden als wechselnd zusammengesetzte Gemische von Lävopimarsäure (und Umlagerungsprodukten) und Dextropimarsäure erkannt (KRAFT, *A.* **520** [1935], 133; HASSELSTROM, BOGERT, *Am. Soc.* **57** [1935], 2118). Ähnliche Produkte haben in den von PISCHTSCHIMUKA (*Ž. obšč. Chim.* **5**, 738; *C.* **1936** I, 1239) beschriebenen Harzsäuren aus frischem Harz von Pinus silvestris, in der Densipimarsäure aus japanischen und chinesischen Kiefernharzen (SUZUKI, *C.* **1925** I, 2383; **1935** II, 234) und der Laricinsäure (Laricinolsäure) aus dem Harz von Larix decidua Mill. (TROST, *C.* **1936** I, 1436; vgl. TSCHIRCH, WEIGEL, *Ar.* **238** [1900], 399) vorgelegen (K., *A.* **524**, 8 Anm. 1).

Pinabietinsäure aus Tallöl (VIRTANEN, *B* **58**, 1882; *A.* **424**, 150; ASCHAN, *A.* **424**, 117, 133; *B.* **55**, 2944; A., LEVY, *B.* **60**, 1923; A., *A.* **483**, 124) ist ein Gemisch, das außer Abietinsäure noch Dehydroabietinsäure, Dihydroabietinsäure und vielleicht Dextropimarsäure enthält (HASSELSTROM, MCPHERSON, HOPKINS, *Paper Trade J.* **110**, Nr. 4, S. 41; *C.* **1940** I, 2553). Ölsylvinsäure von SCHULZ (*Ch. Z.* **35** [1911], 1181; **41** [1917], 667) war ein Gemisch aus Abietinsäure und Dextropimarsäure (BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 333; *C.* **1929** I, 2531; B., HAZUKOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 401, 408; *C.* **1929** II, 2183). α-Pimarabietinsäure, Pineinsäure und Aleppinsäure (Aleppabietinsäure) von DUPONT (*C. r.* **172**, 1373; *Bl.* [4] **29**, 727; **35**, 881, 890; DUP., DUBOURG, *Bl.* [4] **39**, 1029) sind ebenfalls als Gemische anzusehen (vgl. KRAFT, *A.* **524** [1936], 9).

1. ***1.12-Dimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.5.6.10.11.12.13-dekahydro-phenanthren-carbonsäure-(1), Abietinsäure***, l-Abietinsäure, (—)-Abietinsäure, Sylvinsäure, β-Pimarabietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel[1]). Für die von Abietinsäure abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die in nebenstehender Formel angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht (vgl. dazu RUZICKA, MEYER, *Helv.* **5**, 585; LOMBARD, *Bl.* [5] **13** [1946], 429; vgl. a. FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* **60** [1938], 159; ZEISS, *Chem. Reviews* **42** [1948], 164); eine etwas davon abweichende Bezifferung findet sich bei COX, *Am. Soc.* **66** [1944], 866. — Literatur und Geschichtliches s. o. und S. 423.

[1]) Eine als stereoisomer angesehene Isoabietinsäure (F: 172°; $[\alpha]_D$: + 21) wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von SANDERMANN (*B.* **76** [1943], 1265; vgl. a. FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* **60** [1938], 167) beschrieben.

Zusammensetzung, Einheitlichkeit und Konstitution.

Die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ wurde zuerst von FAHRION (*Z. ang. Ch.* **14** [1901], 1206; **17** [1904], 239) sicher bewiesen (vgl. a. LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1739; VESTERBERG, *B.* **40** [1907], 120); infolge der leicht eintretenden Autoxydation fanden frühere Autoren (z. B. MALY, *A.* **129** [1864], 94; MACH, *M.* 14 [1893], 190; TSCHIRCH, STUDER, *Ar.* **241** [1903], 495; EASTERFIELD, BAGLEY, *Soc.* 85 [1904], 1238) zu niedrige Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff (F.; vgl. a. KLASON, KÖHLER, *J. pr.* [2] **73** [1906], 350; RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* **6**, 670 Anm. 2).

Die Einheitlichkeit der Abietinsäure ist auch in neuerer Zeit nicht ganz ohne Vorbehalt anerkannt (s. z. B. RUZICKA, STERNBACH, *Helv.* **24** [1941], 492 Anm. 4; vgl. indessen HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* **70** [1948], 334). Die genuinen Harzsäuren (mit Ausnahme der Dextropimarsäure) gehen durch Erhitzen bis auf 250° oder durch Behandeln mit Säuren mehr oder weniger rasch zunächst in linksdrehende, in der Literatur meist als Abietinsäure bezeichnete Präparate über; beim Erhitzen bis auf 300° kann weitere Umlagerung in rechtsdrehende Säuren erfolgen; die Eigenschaften der Abietinsäure-Präparate hängen also wesentlich von der Vorbehandlung der Ausgangsmaterialien ab und lassen sich z. B. bei der Isolierung aus Kolophonium, bei dessen technischer Herstellung in der Vergangenheit sehr verschiedene Temperaturen angewandt wurden, nicht immer einwandfrei reproduzieren (vgl. dazu RUZICKA, MEYER, *Helv.* **5**, 320; R., SCHINZ, *Helv.* **6**, 664; R., Mitarb., *Helv.* **14** [1931], 551; vgl. a. SCHULZ, *Ch. Z.* **41** [1917], 667). Ältere Präparate sind wahrscheinlich auch bei krystallographischer Einheitlichkeit und scharfem Schmelzpunkt praktisch untrennbare Gemische isomorpher Säuren gewesen (vgl. dazu z. B. R., SCH., *Helv.* **6**, 672; DUPONT, *Bl.* [4] **35**, 1211, 1234, 1244).

Das Phenanthrenskelett der Abietinsäure sowie die Stellung eines Methyls am C-Atom 1 und die des Isopropyls am C-Atom 7 wurden von VESTERBERG (*B.* **36** [1903], 4201) durch Überführung in Reten bewiesen; vgl. a. CLEMO, DICKENSON, *Soc.* **1937**, 255; FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* **60** [1938], 159 Anm. 5. Zur Stellung der zweiten Methylgruppe am C-Atom 12 vgl. RU., Mitarb., *Helv.* **5**, 582, 585; **6**, 1080 Anm. 2; **14** [1931], 549; **16** [1933], 174, 842; zur Stellung des Carboxyls am C-Atom 1 vgl. FAHRION, *Z. ang. Ch.* **14** [1901], 1208; LEVY, *Z. anorg. Ch.* **81** [1913], 147; RUZICKA, MEYER, *Helv.* **5**, 584, 585; RU., SCHINZ, MEYER, *Helv.* **6**, 1082; RU., Mitarb., *Helv.* **14** [1931], 546; RU., DE GRAAFF, MÜLLER, *Helv.* **15** [1932], 1301; HAWORTH, *Soc.* **1932**, 2718; VOCKE, *A.* **497** [1932], 254; RU., Mitarb., *Helv.* **16** [1933], 169; RYDON, *Soc.* **1937**, 258. Die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen wurde nachgewiesen durch LEVY (*B.* **40** [1907], 3659; **42** [1909], 4305; **64** [1931], 2441; *Z. anorg. Ch.* **81** [1913], 146, 148; vgl. WIENHAUS, *Z. ang. Ch.* **34**, 257) und RUZICKA, MEYER (*Helv.* **5**, 322; vgl. RU., SCHINZ, *Helv.* **6**, 670). Zur Lage der Doppelbindungen vgl. RU., MEYER, PFEIFFER, *Helv.* **8**, 639; RU., ANKERSMIT, FRANK, *Helv.* **15** [1932], 1290; RU., Mitarb., *Helv.* **16** [1933], 171; KRAFT, *A.* **520** [1935], 138; RU., BACON, *J. Soc. chem. Ind.* **55** [1936], 546; *Helv.* **20** [1937], 1546; L. F. FIESER, The Chemistry of natural products related to phenanthrene, 2. Aufl. [New York 1936], S. 344—347; SCHULZ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **9** [1937], 542; FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* **60** [1938], 159, 2631 Anm. 3; RU., STERNBACH, *Helv.* **21** [1938], 565; **23** [1940], 341; RAUDNITZ, LEDERER, KAHN, *B.* **71** [1938], 1273; KRESSTINSKI, NOWAK, KOMSCHILOW, *Z. prikl. Chim.* **12**, 1514; *C.* **1940** II, 1028; RU., ST., JEGER, *Helv.* **24** [1941], 508; RU., ST., *Helv.* **25** [1942], 1036; WOODWARD, *Am. Soc.* **64** [1942], 75; LOMBARD, *Bl.* [5] **13** [1946], 432. Zur Konfiguration vgl. RUZICKA, STERNBACH, *Helv.* **21** [1938], 573; CAMPBELL, TODD, *Am. Soc.* **64** [1942], 931; SANDERMANN, *B.* **76** [1943], 1264; LOMBARD, *Bl.* [5] **13**, 432; BARTON, SCHMEIDLER, *Soc.* **1948**, 1201.

Vorkommen, Bildung und Isolierung.

V. Abietinsäure findet sich nach früherer Anschauung nicht oder höchstens in geringen Mengen in Coniferenharzen, die nicht durch thermische oder chemische Behandlung verändert wurden (vgl. z. B. KRAFT, *A.* **520** [1935], 137 Anm. 1; WIENHAUS, RITTER, SANDERMANN, *B.* **69** [1936], 2200; SANDERMANN, *B.* **71** [1938], 2005). Von HARRIS (*Am. Soc.* **70** [1948], 3672) wurde sie jedoch in den ursprünglichen Harzsäuren von Pinus palustris (15—20%) gefunden. — *B.* Entsteht aus Lävopimarsäure bei der Destillation unter 0,3 mm Druck (KÖHLER, *J. pr.* [2] **85** [1912], 549; vgl. a. NORDSTRÖM, *J. pr.* [2] **121**, 216ff.), beim Kochen mit Alkohol (DUPONT, *C. r.* **172**, 1373; *Bl.* [4] **29**, 728; **35**, 1229), beim Erhitzen mit Eisessig auf 80° oder zum Sieden (D., *Bl.* [4] **35**, 1229; RUZICKA, BALAŠ, VILIM, *Helv.* **7**, 469) und bei der Einw. von kalter, ca. 1%iger alkoholischer Salzsäure (D., *C. r.* **172**, 1373; *Bl.* [4] **29**, 728; vgl. a. NORDSTRÖM; HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* **70** [1948], 338 Anm. 23). Bei der Einw. von Spuren starker Säure auf Neoabietinsäure (S. 433) (HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* **70**, 336). — Abietinsäure-Präparate wurden isoliert [1]): aus amerikanischem Kolophonium (von Pinus palustris Mill.; vgl. C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl. Bd. I [Jena 1929], S. 20) durch Digerieren

---

[1]) Die thermische Umlagerung der nativen Harzsäuren in Abietinsäure erfolgt optimal bei ca. 250°; hierdurch ist zu erklären, daß ältere Kolophoniumsorten, bei deren Herstellung höher erhitzt wurde (s. o.), beim Umkrystallisieren höhere Ausbeuten an Abietinsäure ergaben als neuere Handelsprodukte (RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* **6**, 664).

mit 70—80%igem Alkohol und Umkrystallisieren des Rückstandes aus 90—92%igem Alkohol (MALY, *Sber. Akad. Wien* [II] **44** [1861], 127; *J. pr.* [1] **86** [1862], 111; FLÜCKIGER, *J. pr.* [1] **101** [1867], 239; ELLINGSON, *Am. Soc.* **36** [1914], 325; vgl. M., *A.* **129** [1864], 101; *J. pr.* [1] **92** [1864], 7; vgl. a. PERRENOUD, *Ch. Z.* **9** [1885], 1590) oder aus Aceton (RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* **6**, 663). Aus amerikanischem Kolophonium durch Kochen mit 98%iger Essigsäure (STEELE, *Am. Soc.* **44**, 1333; vgl. RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* **6**, 665), durch längere Einw. von Eisessig und nachfolgende Krystallisation aus Eisessig, Methanol und Alkohol (KNECHT, HIBBERT, *J. Soc. Dyers Col.* **35**, 151; *C.* **1919** III, 262), durch Sättigen alkoh. Lösungen mit Chlorwasserstoff (FLÜCKIGER, *J. pr.* [1] **101** [1867], 240; vgl. MACH, *M.* **14** [1893], 191; SCHULZ, *Ch. Z.* **41**, 666; RU., MEYER, *Helv.* **5**, 341), durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (LEVY, *B.* **62**, 2498). Aus deutschem Kolophonium bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton (FONROBERT, PALLAUF, *Farben-Ztg.* **31**, 1848; *C.* **1926** II, 199), aus Aceton und Petroläther oder besser aus Aceton und Malonester (NAGEL, *Ch. Umschau Fette* **36**, 34; *C.* **1929** I, 1335). Aus amerikanischem Kolophonium beim Destillieren im Vakuum und Krystallisieren aus Benzin (SCHORGER, *Am. Soc.* **45**, 1339). Durch Destillation von Kolophonium verschiedener Herkunft im Hochvakuum (RUZICKA, MEYER, *Helv.* **5**, 328; RU., SCHINZ, *Helv.* **6**, 666; vgl. EASTERFIELD, BAGLEY, *Soc.* **85** [1904], 1243; LEVY, *Z. ang. Ch.* **18** [1905], 1739; SUREDA Y BLANES, *An. Soc. españ.* **13** [1915], 177) oder mit überhitztem Wasserdampf (JOHANSSON, *Ark. Kemi* **6**, Nr. 19, S. 3; *C.* **1918** II, 1028; WISLICENUS, *Z. ang. Ch.* **40**, 1502; **41**, 234; vgl. LEVY, *Z. ang. Ch.* **41**, 233; vgl. a. EA., B., *Soc.* **85**, 1244) und folgende Krystallisation. Aus dem Kolophonium der Rottanne durch Extraktion mit Petroläther, Destillation des Extrakts unter 20 mm Druck und Umkrystallisieren aus Petroläther und aus Eisessig (KLASON, KÖHLER, *J. pr.* [2] **73** [1906], 347; KÖ., *J. pr.* [2] **85** [1912], 535). Aus Kiefernkolophonium und aus Harzsäuren des Kiefernharzes durch Erwärmen mit Eisessig unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure (LESKIEWICZ, *J. pr.* [2] **81** [1910], 415; vgl. SUZUKI, *C.* **1925** I, 2383). Durch Kochen von Kolophonium aus verschiedenen Kiefernharzen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (DUPONT, UZAC, *Bl.* [4] **35**, 398; DU., DESALBRES, BERNETTE, *Bl.* [4] **39**, 490; ROUIN, *C.* **1928** II, 2015). Isolierung aus den Harzen der Rottanne und der Lärche: MALY, *A.* **129**, 101, 102; *J. pr.* [1] **92**, 8; aus Stammharz von Pinus Strobus und von Picea excelsa und aus Wurzelharz von Pinus silvestris: PERRENOUD, *Ch. Z.* **9** [1885], 1591; aus dem Harz von Pinus insularis Endl.: BROOKS, *Philippine J. Sci.* [A] **5**, 229; *C.* **1910** II, 1054; aus dem „Harzöl" des amerikanischen Kolophoniums: KELBE, *B.* **13** [1880], 888; TSCHIRCH, WOLFF, *Ar.* **245** [1907], 1; SCHULZ, *Ch. Z.* **41** [1917], 667; vgl. BALAŠ, *C.* **1929** I, 2531; B., HAZUKOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 409; *C.* **1929** II, 2183. Über Abietinsäure-Präparate aus den Harzen von Pinus palustris Mill. und von Abies sibirica Lebed. vgl. TSCHIRCH, KORITSCHONER, *Ar.* **240** [1902], 568, 584.

Über Vorkommen eines Abietinsäureesters (?) in Fichtennadeln vgl. KAUFMANN, FRIEDEBACH, *B.* **55**, 1516.

Reinigung durch Umkrystallisieren aus Aceton: SCHULZ, *Ch. Z.* **41** [1917], 666; aus Alkohol unter Zusatz von Eisessig: ELLINGSON, *Am. Soc.* **36** [1914], 325; aus Alkohol unter Zusatz von Hydrochinon: DUPONT, UZAC, *Bl.* [4] **35**, 398. Reinigung über das Salz $NaC_{20}H_{29}O_2$: LEVY, *Z. ang. Ch.* **18** [1905], 1740; LESKIEWICZ, *J. pr.* [2] **81** [1910], 416; LEVY, D.R.P. 221889; *C.* **1910** I, 1906; *Frdl.* **10**, 94; *B.* **61**, 617; **62**, 2498; über das Salz $NaC_{20}H_{29}O_2 + 3C_{20}H_{30}O_2$: DUPONT, DESALBRES, *Bl. Inst. Pin* **1926**, 352; DU., DES., BERNETTE, *Bl.* [4] **39**, 488; KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* **49**, 2898; PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* **56** [1934], 1936; über Salze organischer Basen: BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* **7** [1927], 320; *C.* **1929** I, 2531; PALKIN, HARRIS; HA., SANDERSON, *Am. Soc.* **70** [1948], 335; BARDYSCHEW, *Chem. Abstr.* **39** [1945], 4616.

Physikalische Eigenschaften.

Dreieckige Plättchen (aus Alkohol). Monoklin sphenoidisch (GROTH, WESTERGARD, *B.* **39** [1906], 3043; DUFFOUR, *C. r.* **175**, 111; *Bl.* [4] **35**, 1241; MERWIN, *Am. Soc.* **44**, 1335; WIDMER, *Helv.* **6**, 671; *Z. Kr.* **61**, 549; vgl. GRABER, *M.* **15** [1894], 629; MACH, *M.* **15**, 630). Mikroaufnahmen von Abietinsäure-Krystallen: ELLINGSON, *Am. Soc.* **36** [1914], 326; WISLICENUS, *Z. ang. Ch.* **40**, 1504; A. TSCHIRCH, E. STOCK, Die Harze, 3. Aufl., Bd. I [Berlin 1933], S. 100. Die durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigte Abietinsäure (SCHULZ, *Ch. Z.* **41** [1917], 666) weist die Zusammensetzung eines Hydrats $4C_{20}H_{30}O_2 + H_2O$ auf (DUPONT, DUBOURG, ROUIN, *Bl. Inst. Pin* **1927**, 97; *C.* **1928** II, 1434; *Chim. et Ind.* **19** [1928], 270 [= 166 D]; D., D., ROURIS, *Chim. et Ind.* **19**, Sonder-Nr., S. 550; ROUIN, *C.* **1928** II, 2722; *Bl. Inst. Pin* **1929**, 133; D., D., ROURIS, *C.* **1937** I, 4109). An Präparaten, die als reine Abietinsäure anzusehen sind, wurde z. B. gefunden: F: 171—172°; $[\alpha]_D^{18}$: —104,2° (Alkohol; c = 10) (LESKIEWICZ, *J. pr.* [2] **81** [1910], 416, 418); F: 172—173°; $[\alpha]_{578}$: —106°; $[\alpha]_{546}$: —122,8° (Alkohol) (DUPONT, UZAC, *Bl.* [4] **35**, 398—401); F: 170—171°; $[\alpha]_D^{15}$: —98,5° (Alkohol) (LEVY, *B.* **62**, 2499); F: 171—177°; $[\alpha]_D$: —104°; $[\alpha]_{578}$: —110,5° (Alkohol; c = 1) (PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* **56**, 1937); F: 174—175°; $[\alpha]_D^{22}$: —115,6° (Alkohol) (BARDYSHEW, *Chem. Abstr.* **39** [1945], 4616); F: 172—175°; $[\alpha]_D$: —106° (HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* **70** [1948], 335); $[\alpha]_D$: —103,5°

(Äther; c = 10), —103° (Dioxan; c = 10), —81,0° (Eisessig; c = 5), —70° bis —79° (Cyclohexan; c = 10), —12,5° (Benzol; c = 10) (SANDERMANN, *B.* 75 [1942], 177). — $Kp_{9,5}$: 248—250°; Kp_{13}: 255—258° (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1739); $Kp_{0,3}$: ca. 205° (RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* **6**, 840). Absorptionsspektrum in Alkohol: KRAFT, *A* **520** [1935], 138; SANDERMANN, *B.* **74** [1941], 160; HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* **70** [1948], 335. Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol, Methanol und Aceton, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18, 1740). Lösungen in warmem wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak erstarren beim Abkühlen gallertartig (VESTERBERG, *B.* **38** [1905], 4126; KÖHLER, *J. pr.* [2] **85**, 561; vgl. MALY, *A.* **129**, 96; *J. pr.* [2] **86**, 111). Einfluß von Abietinsäure auf die optischen Eigenschaften krystallinisch-flüssiger Schmelzen: VORLÄNDER, JANECKE, *Ph. Ch.* **85** [1913], 697; LEHMANN, *Ann. Phys.* [4] **52** [1917], 744.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Thermische Umlagerung und Zersetzung; Dehydrierung. Abietinsäure wird beim Erhitzen auf 300° im Kohlendioxyd-Strom (RUZICKA, MEYER, *Helv.* **5**, 338; RU., SCHINZ, *Helv.* **6**, 836, 841), auf 190—200° unter 20 mm Druck (ROUIN, *Bl. Inst. Pin* **1928**, 225; *C.* **1928** II, 2722) oder auf 250° unter Luftabschluß (DUPONT, DUBOURG, *Bl. Inst. Pin* **1928**, 181; *Chim. et Ind.* **19**, Sonder-Nr., S. 553; *C.* **1928** II, 1434) teils in Neoabietinsäure (s. S. **433**) umgelagert (HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* **70** [1948], 336, 338), teils unter Bildung wechselnd zusammengesetzter Gemische aus Dehydroabietinsäure $C_{20}H_{28}O_2$ (S. **448**), Oxytetrahydroabietinsäurelacton $C_{20}H_{32}O_2$ (Syst. Nr. 2462) und wenig Tetrahydroabietinsäure („Pyroabietinsäuren") [1]) disproportioniert (vgl. FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* **60** [1938], 165; FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* **59** [1937], 1593; **60**, 921, 2621; **61** [1939], 247; RUZICKA, Mitarb., *Helv.* **21** [1938], 591), teils unter Bildung von 1.12-Dimethyl-7-isopropyl-dekahydrophenanthren $C_{19}H_{30}$ (Abieten; E II 5, 404), 1.12-Dimethyl-7-isopropyl-x-oktahydro-phenanthren $C_{19}H_{28}$ (Abietin; E II 5, 429) und gasförmigen Produkten zersetzt. Abieten bildet sich auch beim Erhitzen mit etwas Eisenfeilspänen oder mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 210—220° (EASTERFIELD, BAGLEY, *Soc.* **85** [1904], 1244, 1246; vgl. EMMERLING, *B.* **12** [1879], 1444). Beim Verschmelzen von Abietinsäure mit Zinkchlorid erhält man x-Oktahydro-reten (E II 5, 428) und andere Produkte (ROUIN, *Bl. Inst. Pin* **1929**, 251; *C.* **1929** II, 2775; vgl. EMM., *B.* **12**, 1443). Abietinsäure liefert bei der Dehydrierung mit Schwefel bei 260—270° und 20 mm Druck 8—10% (VESTERBERG, *B.* **36** [1903], 4201; LEVY, *Z. anorg. Ch.* **81** [1913], 149), mit Selen bei 280—340° ca. 56% (DIELS, KARSTENS, *B.* **60**, 2324), mit Palladium-Tierkohle bei 300—330° 90% der berechneten Menge Reten (RUZICKA, WALDMANN, *Helv.* **16** [1933], 844, 847). Dehydrierung durch Erhitzen mit Nickel-Bimsstein: V., *A.* **440**, 310; durch Destillation mit aktiver Kohle: TSUKAMOTO, *C.* **1929** I, 1101. Zersetzung beim Erhitzen mit Phosphorsäure: MELAMID, ROSENTHAL, *Z. ang. Ch.* **36**, 335.

Oxydation. Abietinsäure, die in Gegenwart von Sauerstoff mit ultraviolettem Licht bestrahlt wurde, schwärzt die photographische Platte (HAMANO, *Bio. Z.* **163**, 441; vgl. RUSSELL, *Pr. roy. Soc.* [B] **80**, 381; *C.* **1908** II, 1846).

Abietinsäure nimmt beim Aufbewahren an der Luft unter Bildung eines in Petroläther unlöslichen Produkts Sauerstoff auf (MALY, *A.* **161** [1872], 117; FAHRION, *Z. ang. Ch.* **14** [1901], 1203, 1222, 1227; **17** [1904], 239; **20** [1907], 356; SHAW, SEBRELL, *Ind. eng. Chem.* **18** [1926], 612; DUPONT, DUBOURG, *Bl. Inst. Pin* **1928**, 205; *C.* **1928** II, 2355; vgl. KNECHT, HIBBERT, *J. Soc. Dyers Col.* **38** [1922], 221; *C.* **1923** I, 194). Die Reaktion verläuft bis zur Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff mit zunehmender Geschwindigkeit und kommt nach Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff zum Stillstand (DU., LÉVY, *C. r.* **189**, 765; *Bl.* [4] **47**, 60; *Chim. et Ind.* **23** [1930], Sonder-Nr., S. 493); sie wird durch Phenole verzögert, durch Metalle, besonders Kobalt, beschleunigt (DU., L., *C. r.* **189**, 920, 921; *Bl.* [4] **47**, 149, 942; DU., ALLARD, *Chim. et Ind.* **27** [1932], Sonder-Nr., S. 667, 673). Über den Mechanismus der Sauerstoffaufnahme vgl. DU., L., ALLARD, *C. r.* **190** [1930], 1302; DU., A., *C. r.* **190**, 1419; *Bl.* [4] **47**, 1216; *Chim. et Ind.* **27** [1932], Sonder-Nr., S. 661. Ozonisierung von Abietinsäure: RUZICKA, MEYER, *Helv.* **5**, 330; RU., M., PFEIFFER, *Helv.* **8**, 642, 647.

Abietinsäure liefert bei vorsichtiger Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung bei 0° 7.8-Dioxy-7.8-dihydro-abietinsäure (Syst. Nr. 1109), γ-Tetraoxytetrahydroabietinsäure (Syst. Nr. 1161) und Isobuttersäure (RUZICKA, MEYER, *Helv.* **6**, 1100; RU., M., PFEIFFER, *Helv.* **8**, 639; RU., STERNBACH, *Helv.* **21** [1938], 575; **23** [1940], 334, 337; ST., *C.* **1939** I, 4773; vgl. LEVY, *B.* **42** [1909], 4305; **61**, 618; ROUIN, *Bl. Inst. Pin* **1928**, 197; *C.* **1928** II, 2555). Bei energischer Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung (12—24 Atome Sauerstoff auf 1 Mol

[1]) Produkte ähnlicher Zusammensetzung haben auch in der von FONROBERT, PALLAUF (*Farben-Ztg.* **31**, 1848; *C.* **1926** II, 199; vgl. EMMERLING, *B.* **12** [1879], 1443; ENDEMANN, *Am.* **33** [1905], 524) durch Erhitzen von Abietinsäure mit Acetanhydrid erhaltenen, als Abietinsäureanhydrid angesehenen Substanz vorgelegen (DUPONT, DUBOURG, ROURIS, *Chim et Ind.* **19**, Sonder-Nr., S. 549; *C.* **1928** II, 1434).

Abietinsäure) erhält man 1.3-Dimethyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3) und 1.3-Dimethyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2) (Ru., Mitarb., *Helv.* **14** [1931], 547, 554). Über weitere Produkte der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung vgl. Ru., M., Pf., *Helv.* **8**, 643; Ru., Waldmann, *Helv.* **16** [1933], 845; Schulz, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **9**, 548; *C.* **1938** I, 2959; Emmerling, *B.* **12** [1879], 1445; Mach, *M.* **15** [1894], 637; Fahrion, *Z. ang. Ch.* 14 [1901], 1230; Frejka, Balaš, *C.* **1925** II, 1353; Rouin, *C.* **1928** II, 2555. Zur Einw. von Permanganat in saurer Lösung vgl. Endemann, *Am.* **33** [1905], 525; *C.* **1905** II, 251. Abietinsäure liefert beim Kochen mit Braunstein und 57%iger Schwefelsäure Trimellitsäure, Pyromellitsäure und Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (Ru., Schinz, M., *Helv.* **6**, 1083, 1094). Beim Kochen mit Chromsäuregemisch erhält man Essigsäure und geringe Mengen Trimellitsäure (Emmerling, *B.* **12** [1879], 1445; vgl. Ruzicka, Pfeiffer, *Helv.* 8, 635). Bei längerem Erwärmen von Abietinsäure mit anfänglich verdünnter (D: 1,18), später konzentrierter Salpetersäure oder mit Gemischen aus konzentrierter und rauchender Salpetersäure entstehen 1.3-Dimethyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2), 1.3-Dimethyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3) und geringe Mengen 2.2-Dinitro-propan (Levy, *B.* **62**, 2499; vgl. L., *Z. anorg. Ch.* **81** [1913], 151); die Angabe von Ruzicka, Pfeiffer (*Helv.* 8, 636), wonach bei dieser Reaktion Trimellitsäure entsteht, konnte Levy nicht bestätigen. Nitrierung s. unten. Über Geschwindigkeit der Oxydation von Abietinsäure durch Benzopersäure vgl. Ruzicka, Huyser, Seidel, *R.* **47**, 368. Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung: Mach, *M.* **15** [1894], 639; Vesterberg, *B.* **40** [1907], 121. Beim Kochen mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig entsteht eine Säure $C_{20}H_{28}O_4$ (Nadeln; F: 198—200°; $[\alpha]_D$: +29,8° in Alkohol) (Rouin, *Bl. Inst. Pin* **1930**, 155; *C.* **1931** I, 3464; vgl. Schulz, Landa, *Bl.* [4] **31**, 1353; *C.* **1929** I, 2303).

Reduktion. Bei der Hydrierung von Abietinsäure (F: 158°; $[\alpha]_D$: —69° in Alkohol) in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol wurde eine Dihydroabietinsäure vom Schmelzpunkt 167—168° (S. **374**) erhalten; bei der Hydrierung in Diisoamyläther bei 80° entsteht ein Gemisch, das neben viel Tetrahydroabietinsäuren wenig Dihydroabietinsäuren enthält; hydriert man Abietinsäure in Gegenwart von Platinschwarz in Essigester bei Zimmertemperatur und anschließend in Eisessig bei 60°, so erhält man Tetrahydroabietinsäure vom Schmelzpunkt 167—169° (S. 71); Hydrierung in Eisessig bei ca. 80° ergibt ein unscharf schmelzendes Gemisch von Tetrahydroabietinsäuren (Ruzicka, Meyer, *Helv.* **5**, 324, 331, 334, 335; vgl. Sureda y Blanes, *An. Soc. españ.* **13** [1915], 179; *Soc.* **108** [1915], 493; Madinaveitia, *An. Soc. españ.* **20** [1922], 186; *Chem. Abstr.* **17** [1923], 288; Johansson, *Ark. Kemi* **6**, Nr. 19, S. 6; *C.* **1918** II, 1028). Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure: Liebermann, *B.* **17** [1884], 1885; Haller, *B.* **18** [1885], 2167. Abietinsäure wird durch Natriumamalgam nicht verändert (Levy, *B.* **40** [1907], 3659). Bei der Destillation eines Abietinsäure-Präparats mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhielt Ciamician (*B.* **11** [1878], 269) Toluol, 1-Methyl-3-äthyl-benzol, Naphthalin, 2-Methyl-naphthalin(?) und andere Kohlenwasserstoffe.

Weitere Umsetzungen. Abietinsäure addiert Chlorwasserstoff in Eisessig bei —10° unter Bildung von Abietinsäuredihydrochlorid (S. 71) (Levy, *B.* **64** [1931], 2442; vgl. Rao, Simonsen, *Indian Forest Rec.* **11** [1925], 211; *Chem. Abstr.* **19**, 2387) und reagiert analog mit Bromwasserstoff in Eisessig bei Zimmertemperatur (Levy, *Z. anorg. Ch.* **81** [1913], 148; *B.* **64**, 2442; Ruzicka, Meyer, *Helv.* **5**, 344; Rouin, *C.* **1928** II, 2015; *Chem. Abstr.* **23** [1929], 603). Umlagerung eines bei 158° schmelzenden Abietinsäure-Präparats durch Chlorwasserstoff in Eisessig bei Wasserbadtemperatur: Ru., M., *Helv.* **5**, 342. Über Einw. von Chlor auf „Abietinsäure" vgl. Maly, *Sber. Akad. Wien* [II] **44** [1861], 130; *J. pr.* [1] **86** [1862], 116. Einw. von Brom in Chloroform: Endemann, *C.* **1908** I, 1861. Abietinsäure gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure in Benzol ein Nitrosit (S. 430, mit Äthylnitrit und konz. Salzsäure in Eisessig ein Nitrosochlorid (S. **430**), mit Isoamylnitrit und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig ein Nitrosat (S. 430) (Aschan, *B.* **55**, 2957). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Abietinsäure in siedendem Alkohol oder in Eisessig erhält man eine Verbindung $C_{19}H_{28}O_6N_2$ (S. **430**) und gelbe amorphe, stickstoffhaltige Produkte (Dubourg, *Bl. Inst. Pin* **1927**, 241; **1929**, 138; *C.* **1928** I, 341; Goldblatt, Lowy, Burnett, *Am. Soc.* **52** [1930], 2133). Eine von Johansson (*Ark. Kemi* **6**, Nr. 19, S. 13; *C.* **1918** II, 1028; vgl. a. Virtanen, *A.* **424**, 186) beschriebene Dinitroabietinsäure $C_{20}H_{28}O_6N_2$[1]) konnte von Dubourg (*Bl. Inst. Pin* **1927**, 241; *C.* **1928** I, 342) nicht wieder erhalten werden; dagegen erhielt Dubourg beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) in Tetrachlorkohlenstoff eine Trinitroabietinsäure(?) $C_{20}H_{27}O_8N_3$ (Krystalle; F: 177—178°; $[\alpha]_{578}$: —95°; $[\alpha]_{546}$: —125°), mit rauchender Salpetersäure ein gelbes explosives Polynitroderivat. Oxydation durch Salpetersäure und durch Quecksilber(II)-acetat s. oben. Abietinsäure gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid und Vakuumdestillation des entstandenen Chlorids Abietin (H **5**, 528; E II **5**, 429) (Levy, *B.* **39** [1906], 3045). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: Kailan, Antropp, *M.* **52**, 326. Einw. von Acetanhydrid s. S. 427 Anm.

[1]) Nach Fieser, Campbell (*Am. Soc.* **60** [1938], 165) war diese Verbindung 6.8-Dinitro-dehydroabietinsäure (S. 448) und aus beigemengter Dehydroabietinsäure entstanden.

Übergang in den Harn bei Menschen und Kaninchen: MALY, *A.* **129** [1864], 102; *J. pr.* [1] **92** [1864], 8. Wirkung auf das Wachstum von Hefen und Milchsäurebakterien: EFFRONT, *C. r.* **136** [1903], 1556; *C.* **1905** II, 1377.

Analytisches.

Lösungen von Abietinsäure (F: 158°; $[\alpha]_D^{25}$: —75,5° in Alkohol) geben mit Acetanhydrid und 95%iger Schwefelsäure je nach der Konzentration der Lösung rötlichviolette bis blaue Färbungen, die über violette, grüne oder blaue Zwischentöne in Braun übergehen (LA LANDE, *Am. Soc.* **55** [1933], 1536; vgl. LIEBERMANN, *B.* **17** [1884], 1885; ASCHAN, *B.* **55**, 2958 Anm.); die Reaktion ist nicht spezifisch (EMDE, *Cellulosech.* **16** [1935], 17). Acetanhydrid läßt sich auch durch andere Säureanhydride ersetzen; bei Anwendung von Säurechloriden, besonders Benzoylchlorid, erhält man grünlichbraune, über Blau und Violett in Braun oder Rötlichbraun übergehende Färbungen (LA L.). Über Farbreaktionen von Abietinsäure-Präparaten vgl. ferner MALY, *J. pr.* [1] **86** [1862], 117; MACH, *M.* **15** [1894], 632; NEUBERG, RAUCHWERGER, *C.* **1904** II, 1434; ASCHAN, EKHOLM, *C.* **1919** I, 285; STEINLE, KAHLENBERG, *J. biol. Chem.* **67**, 462; WHITBY, *Biochem. J.* **17**, 7 Anm. 1. — Bestimmung auf Grund der Bildung von Quecksilber(I)-acetat bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-acetat in essigsaurer Lösung: SCHULZ, LANDA, *Bl.* [4] **31**, 1353. Jodzahl von Abietinsäure (F: 165°) nach WIJS: 181,9, nach HÜBL: 119,4 (FRICKE, *Allg. Öl- u. Fett-Ztg.* **24** [1927], 45); zur Bestimmung der Jodzahl vgl. a. FAHRION, *Z. ang. Ch.* **14** [1901], 1208, 1227; MACLEAN, THOMAS, *Biochem. J.* **15**, 322, 329; MARGOSCHES, FUCHS, *B.* **60**, 991; M., F., RUZICKA, *C.* **1928** I, 2884; **1929** I, 2978.

Salze der Abietinsäure.

Löslichkeit verschiedener Salze in organischen Lösungsmitteln: ELLINGSON, *Am. Soc.* **36** [1914], 333. — Ältere Angaben über Salze der Abietinsäure: SIEWERT, *Ztschr. f. d. ges. Naturwiss.* **14** [1859], 330; *J.* **1859**, 510; MALY, *Sber. Akad. Wien* [II] **44** [1861], 125; *J. pr.* [1] **86** [1862], 112; **92** [1864], 5; *A.* **129** [1864], 99.

Saures Ammoniumsalz $NH_4C_{20}H_{29}O_2+C_{20}H_{30}O_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 163° bis 165° (DUPONT, DUBOURG, ROURIS, *Chim. et Ind.* **19**, Sonder-Nr., S. 551; *C.* **1928** II, 1434). Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther (MACH, *M.* **15** [1894], 635). — Neutrales Ammoniumsalz $NH_4C_{20}H_{29}O_2$. Prismen. F: 121—122° (DUP., DUB., R.). $[\alpha]_{578}$: —90° (Alkohol) (DUP., DESALBRES, *Bl.* [4] **39**, 493). Zieht an der Luft schnell Wasser an und wird gallertartig (DUP., DUB., R.). — Saures Natriumsalz $NaC_{20}H_{29}O_2+3C_{20}H_{30}O_2$. Nadeln (aus Wasser). Brechungsindices der Krystalle: KEENAN, *Am. Soc.* **56** [1934], 1936. F: 170—175° (DUP., DES., BERNETTE, *Bl.* [4] **39**, 488), 177° (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* **49**, 2900), 205—208° (PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* **56**, 1936). $[\alpha]_{578}$: —80° (Wasser; c = 2,5) (DUP., DES., B.); $[\alpha]_D$: —97°; $[\alpha]_{578}$: —102,5° (Alkohol; c = 1) (P., H.). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser (DUP., DES., B.). — Neutrales Natriumsalz $NaC_{20}H_{29}O_2$. *B.* Aus Abietinsäure beim Behandeln mit Natriummethylat- oder Natriumäthylat-Lösung (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1740; D.R.P. 221889; *C.* **1910** I, 1906; *Frdl.* **10**, 94; *B.* **61**, 618; **62**, 2499; vgl. LESKIEWICZ, *J. pr.* [2] 81 [1910], 416). Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr schwer in Äther (LEVY). — Ultramikroskopische Untersuchungen an wäßr. Lösungen des Natriumsalzes: DARKE, MCBAIN, SALMON, *Pr. roy. Soc.* [A] **98**, 403; *C.* **1922** II, 159. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes für verschiedene organische Verbindungen: TAMBA, *Bio. Z.* **145**, 421. — Saures Kaliumsalz $KC_{20}H_{29}O_2+3C_{20}H_{30}O_2$. Nadeln. F: 180° (DUPONT, DESALBRES, *Bl.* [4] **39**, 493), 183° (MACH, *M.* **14** [1893], 199). In organischen Lösungsmitteln, besonders in Alkohol, und in Wasser leichter löslich als das Natriumsalz (DUP., DES.). $[\alpha]_{578}$: —90° (Alkohol) (DUP., DES.). — Neutrales Kaliumsalz $KC_{20}H_{29}O_2$. *B.* Beim Kochen von Abietinsäure mit Kaliumcarbonat in Alkohol + Äther (MACH, *M.* **15** [1894], 633). Aus Abietinsäure und Kaliumäthylat in Alkohol (LESKIEWICZ, *J. pr.* [2] **81**, 417). Nadeln (aus Alkohol) (L.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M.).

Kupfersalz. Hellblaues Pulver (ELLINGSON, *Am. Soc.* **36** [1914], 333; vgl. SIEWERT, *Ztschr. f. d. ges. Naturwiss.* **14** [1859], 335); grünes Pulver (DUPONT, DESALBRES, *Bl.* [4] **39**, 494). Sehr leicht löslich in Äther, spurenweise löslich in Methanol, unlöslich in überschüssigem Ammoniak (COHN, *Ch. Z.* **40** [1916], 791); Löslichkeit und Leitfähigkeit in organischen Lösungsmitteln: GATES, *J. phys. Chem.* **15** [1911], 99. — Silbersalz $AgC_{20}H_{29}O_2$. Farbloses amorphes Pulver. Zersetzt sich rasch am Licht (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1740).

Saures Calciumsalz $Ca(C_{20}H_{29}O_2)_2+4C_{20}H_{30}O_2$. Pulver. F: ca. 190° (Zers.) (DUPONT, DESALBRES, *Bl* [4] **39**, 494). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. — Neutrales Calciumsalz $Ca(C_{20}H_{29}O_2)_2$. Löslich in Äther (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1740). — Saures Strontiumsalz $Sr(C_{20}H_{29}O_2)_2+4C_{20}H_{30}O_2$. Pulver. F: 155° (DUP., DES). Löslich in heißem Alkohol und in kaltem Benzol. — Neutrales Bariumsalz $Ba(C_{20}H_{29}O_2)_2$. Zersetzt sich bei ca. 200° (DUP., DES.). Unlöslich in Alkohol, löslich in Benzol. — Zinksalz $Zn(C_{20}H_{29}O_2)_2$.

F: 190° (DUP., DES.). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol. — Cer(III)-salz. Vgl. darüber MORRELL, *Soc.* **113** [1918], 120. — Bleisalz $Pb(C_{20}H_{29}O_2)_2$. Nadeln. Zersetzt sich bei 150° (DUPONT, DESALBRES, *Bl.* [4] **39**, 494). Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Benzol (DUP., DES.). Leicht oxydierbar (DUP., DES.). Färbt sich bei längerem Aufbewahren am Licht hellgelb (STEELE, *Am. Soc.* **44**, 1338).

Mangansalz $Mn(C_{20}H_{29}O_2)_2$. Blaßrosa Pulver (ELLINGSON, *Am. Soc.* **36** [1914], 333; STEELE, *Am. Soc.* **44**, 1338). Löslich in Benzol. — Kobaltsalz $Co(C_{20}H_{29}O_2)_2$. Graublaues Pulver (E., *Am. Soc.* **36**, 333). Löslich in Benzol. Färbt sich an der Luft schmutziggrau (ST., *Am. Soc.* **44**, 1338). — Nickelsalz $Ni(C_{20}H_{29}O_2)_2$. Hellgrünes Pulver (E., *Am. Soc.* **36**, 333). Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol (DUPONT, DESALBRES, *Bl.* [4] **39**, 494; ST., *Am. Soc.* **44**, 1338).

Salz des Methylamins. Nadeln (aus Benzol). F: 110° (DUPONT, DESALBRES, *Bl.* [4] **39**, 493). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Salz des Äthylamins $C_2H_7N + C_{20}H_{30}O_2$. Nadeln. F: 102° (DUP., DES., *Bl.* [4] **39**, 494). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. $[\alpha]_{578}$: —95,7°. — Salz des Dipropylamins $C_6H_{15}N + C_{20}H_{30}O_2$. Nadeln (aus Aceton oder Alkohol + Aceton). F: 160° (BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 337; *C.* **1929** I, 2531; B., HAZUKOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 407; *C.* **1929** II, 2183), 160—162° (PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* **56** [1934], 1936). $[\alpha]_D$: —63,5°; $[\alpha]_{578}$: —67,5° (Alkohol; c = 1) (P., H.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (B.). — Salz des Butylamins. Tafeln. F: 164—169° (Zers.) (PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* **56**, 1936). $[\alpha]_D$: —72,7° (Alkohol; c = 1). — Salz des Dibutylamins. F: 158° bis 161° (P., H.). $[\alpha]_D$: —69,3° (Alkohol; c = 1). — Salz des Di-n-amylamins. Prismen. Rhombisch(?) (KEENAN, *Am. Soc.* **56**, 1937). F: 141—142° (P., H.). $[\alpha]_D$: —74,5° (Alkohol; c = 1). — Salz des Di-d-amylamins $C_{10}H_{23}N + C_{20}H_{30}O_2$. Nadeln (aus Aceton oder Alkohol + Aceton). F: 133° (B.; B., HAZ.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D$: —17,1° (Alkohol; p = 1). — Salz des Diisoamylamins. Prismen. Krystallographisches: KEENAN. F: 139—141° (P., H.). $[\alpha]_D$: —62,4° (Alkohol; c = 1). — Piperidinsalz. F: 114° (B.; B., HAZ.). — Cinchonidinsalz. F: 178° (B.; B., HAZ.). — Chinidinsalz. F: 198° (B.; B., HAZ.). — Chininsalz. Nadeln (aus Alkohol). Krystallographisches: KEENAN. F: 185° bis 187° (P., H.), 180° (B.; B., HAZ.). $[\alpha]_D$: —140,3° (Alkohol; c = 1) (P., H.).

Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution aus Abietinsäure.

Abietinsäure-nitrosit $C_{20}H_{30}O_5N_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf in Benzol gelöste Abietinsäure (ASCHAN, *B.* **55**, 2957; vgl. a. KNECHT, HIBBERT, *J. Soc. Dyers Col.* **35** [1911], 152). — Schwach grünliches Krystallpulver (aus Benzol + Petroläther); zersetzt sich von 76° an (A.). Farbreaktionen: A., *B.* **55**, 2958.

Abietinsäure-nitrosat $C_{20}H_{30}O_6N_2$. *B.* Beim Behandeln von Abietinsäure mit Isoamylnitrit und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (ASCHAN, *B.* **55**, 2957). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich von 72° an. — Farbreaktionen: A., *B.* **55**, 2958.

Abietinsäure-nitrosochlorid $C_{20}H_{30}O_3NCl$. *B.* Durch Einw. von Äthylnitrit und konz. Salzsäure auf Abietinsäure in Eisessig (ASCHAN, *B.* **55**, 2956). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 139—140°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in heißem Methanol und Alkohol, fast unlöslich in Petroläther. — Farbreaktionen: A., *B.* **55**, 2958.

Verbindung $C_{19}H_{26}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{18}H_{25}\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Abietinsäure in siedendem Alkohol oder in Eisessig (DUBOURG, *Bl. Inst. Pin* **1927**, 241; **1929**, 138; *C.* **1928** I, 341; GOLDBLATT, LOWY, BURNETT, *Am. Soc.* **52** [1930], 2133). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162—165° (D.), 171,2—171,4° (G., L., B.); der Schmelzpunkt hängt von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab (G., L., B.). $[\alpha]_D^{20}$: —118° (Alkohol; p = 0,6) (G., L., B.); $[\alpha]_{578}$: —115,2°; $[\alpha]_{546}$: —135,9° (Alkohol) (D.). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig eine Verbindung $C_{19}H_{29}O_2N$ (F: 226—228°) (D.; vgl. G., L., B.). Bei weiterer Einw. von rauchender Salpetersäure erhält man eine Verbindung $C_{16}H_{17}O_8N_3$ (Krystalle aus Alkohol; F: 156—158°; $[\alpha]_{578}$: —136,2°; $[\alpha]_{546}$: —157,4° in Alkohol) (D.). Die Verbindung $C_{19}H_{26}O_6N_2$ gibt einen Methylester $C_{20}H_{28}O_6N_2$ (F: 135° bis 138°) (D.) und einen Äthylester $C_{21}H_{30}O_6N_2$ (F: 157,5—157,8°) (G., L., B.). — Über die Salze $NH_4C_{19}H_{25}O_6N_2$, $NaC_{19}H_{25}O_6N_2$, $KC_{19}H_{25}O_6N_2$, $Mg(C_{19}H_{25}O_6N_2)_2$ und $Zn(C_{19}H_{25}O_6N_2)_2$ vgl. DUBOURG.

Pyroabietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ s. S. 427.
Säure $C_{28}H_{30}O_4$ s. S. 428.

Funktionelle Derivate der Abietinsäure.

Abietinsäure-methylester $C_{21}H_{32}O_2 = C_{19}H_{29}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Für verschiedene Präparate wird angegeben: Kp_{16}: 225—226°; D_4^{25}: 1,050; n_D: 1,5344 (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* **49**, 2902). Kp_{13}: 220—221° (LEVY, *Z. ang. Ch.* **18** [1905], 1741), 243—245° (SCHULZ, *Ch. Z.* **41**

[1917], 667). $Kp_{0,5}$: ca. 170°; D_4^{20}: 1,049; n_D^{17}: 1,5352 (RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 330). $Kp_{0,2}$: 167° bis 169°; D_4^{23}: 1,0370; n_D^{23}: 1,5263 (BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8, 30; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1645). — Über Oxydation mit Permanganat vgl. RUZICKA, MEYER, PFEIFFER, *Helv.* 8, 639, 646. Bei energischer Ozonisierung in Eisessig wurde 1.3-Dimethyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2) (Syst. Nr. 1005) isoliert (R., M., PF., *Helv.* 8, 649). Wird beim Erhitzen mit Natrium und Alkohol auf 120° zu Abietinol (E II 6, 555) reduziert (R., M., *Helv.* 5, 588; R., SCHINZ, M., *Helv.* 6, 1088). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 180—250° Reten (R., M., *Helv.* 5, 587). — Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 210, 231; I. MELLAN, Industrial Solvents [New York 1939], S. 385.

Abietinsäure-äthylester $C_{22}H_{34}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbliches, fast geruchloses, zähes Öl, das bei —45° zu einer halbkrystallinen Masse erstarrt (JOHNSTON, *Ind. eng. Chem.* 21 [1929], 688). $Kp_{17,5}$: 236—238° (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905]. 1741). Kp_4: 204—207°; D_4^{15}: 1,032; n_D: 1,5265 (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). $Kp_{0,5}$: 176—178°; D_4^{16}: 1,031; n_D^{16}: 1,5248 (RUZICKA, SCHINZ, MEYER, *Helv.* 6, 1088). $Kp_{0,2}$: 170—174°; D_4^{20}: 1,0223; n_D^{20}: 1,5250 (BALAŠ *Č. čsl. Lékárn.* 8, 30; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1645). Viscosität bei 25°: J. — Sehr beständig gegen Alkalien (J.). Liefert beim Erhitzen mit Natrium und Alkohol auf 120° Abietinol (E II 6, 555) (R., SCH., M., *Helv.* 6, 1088). — Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 209; I. MELLAN, Industrial Solvents [New York 1939], S. 29, 385; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 398.

Abietinsäure-propylester $C_{23}H_{36}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von abietinsaurem Natrium mit p-Toluolsulfonsäure-propylester in Wasser (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — Hellgelbes Öl. Kp_4: 237—240°. D_4^{15}: 1,015. n_D: 1,5229.

Abietinsäure-isopropylester $C_{23}H_{36}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Propylester (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — Kp_4: 214—217°. D_4^{15}: 1,010. n_D: 1,5200.

Abietinsäure-butylester $C_{24}H_{38}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Propylester (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — Kp_3: 247—250°. D_4^{15}: 1,014. n_D: 1,5192.

Abietinsäure-isobutylester $C_{24}H_{38}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Propylester (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — Kp_4: 222—225°. D_4^{15}: 1,008. n_D: 1,5171.

Abietinsäure-isoamylester $C_{25}H_{40}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Propylester (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — Kp_4: 254—257°. D_4^{15}: 1,001. n_D: 1,5165.

Abietinsäure-cetylester $C_{36}H_{62}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Cetyljodid auf abietinsaures Natrium bei 150° (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2902) oder auf abietinsaures Silber bei 140° (KAUFMANN, FRIEDEBACH, *B.* 55, 1517). — Gelbe wachsartige Masse. F: 40° (KAU., FR.), 42° (KE., L., FA.). Löslich in Benzol (KE., L., FA.).

Abietinsäure-allylester $C_{23}H_{34}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Analog dem Propylester (s. o.) (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — Kp_5: 282—285°. D_4^{15}: 1,024. n_D: 1,5242.

Abietinsäure-cyclohexylester $C_{26}H_{40}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$. *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf eine Mischung von gepulvertem Natrium-cyclohexylat und Natriumabietinat (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — Kp_4: 299—302°. D_4^{15}: 1,061. n_D: 1,535.

Abietinsäure-l-menthylester $C_{30}H_{48}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Analog dem Propylester (s. o.) (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — Schmilzt unscharf bei 77—83°.

Abietinsäure-terpinylester $C_{30}H_{46}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Analog dem Cyclohexylester (s. o.) (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2902). — Kp_2: 310° (unter teilweiser Zersetzung). D_4^{15}: 1,082. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol.

Abietinsäure-bornylester $C_{30}H_{46}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Analog dem Cyclohexylester (s. o.) (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2902). — Schmilzt unscharf bei 75—80°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol.

Abietinsäure-phenylester $C_{26}H_{34}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Cyclohexylester (s. o.) (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — Amorph. Kp_4: 330—333°. D_4^{15}: 1,056. n_D: 1,5354.

Abietinsäure-m-tolylester $C_{27}H_{36}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Cyclohexylester (s. o.) (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2901). — Kp_5: 310—313°. D_4^{15}: 1,039.

Abietinsäure-benzylester $C_{27}H_{36}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Abietinsäure und Benzylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff mit 40%iger Natronlauge (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2902). — Kp_4: 294—297°; D_4^{15}: 1,036; n_D: 1,551 (K., L., F.). — Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 209, 228; I. MELLAN, Industrial Solvents [New York 1939], S. 29, 385.

Abietinsäure-α-naphthylester $C_{30}H_{36}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog dem Cyclohexylester (s. o.) (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2902). — Kp_2: 290° (unter teilweiser Zersetzung). D_4^{15}: 1,116.

Glycerin-triabietinat, Abietinsäure-triglycerid $C_{63}H_{92}O_6$ = $C_{19}H_{29}\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{19}H_{29})_2$. Das Mol.-Gew. ist in Campher nach RAST bestimmt (WOLFF, *Farben-Ztg.* **31**, 1573; *C.* **1926** I, 3577). — *B.* Beim Erhitzen von Kolophonium mit Glycerin; findet sich daher in den sog. Esterharzen (W.; FONROBERT, PALLAUF, *Farben-Ztg.* **31**, 1848; *C.* **1926** II, 199). Bildung durch Erhitzen von abietinsaurem Blei mit Leinöl: W. — Nadeln (aus Essigester oder Aceton). F: 165—166° (W.); sintert bei 150° und ist bei 162° geschmolzen (F., P.). Löslich in den üblichen Lacklösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Isoamylalkohol, sehr schwer in Acetanhydrid, unlöslich in Alkohol (F., P.). — Sehr schwer verseifbar (W.). Gibt mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid eine weinrote Färbung (W.; F., P.).

Abietinsäure-amid $C_{20}H_{31}ON$ = $C_{19}H_{29}\cdot CO\cdot NH_2$. Vgl. darüber MACH, *M.* **15** [1894], 637.

2. ***1.12-Dimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.5.9.10.11.12.13-dekahydro-phenanthren-carbonsäure-(1), Lävopimarsäure***[1], β-Pimarsäure, l-Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel. Geschichtliches s. S. 424. Zur Konstitution vgl. RUZICKA, BALAŠ, VILIM, *Helv.* **7**, 463; KRAFT, *A.* **520** [1935], 138; **524** [1936], 6; BACON, RU., *Chem. and Ind.* **14** [1936], 546; RU., BA., *Helv.* **20** [1937], 1542; FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* **60** [1938], 162; RU., Mitarb., *Helv.* **21** [1938], 583; RU., KAUFMANN, *Helv.* **23** [1940], 1351; **24** [1941], 939, 1425; vgl. a. SANDERMANN, *B.* **74** [1941], 154; ARBUSOW, *C.* **1942** II, 893.

```
CH3   CO2H
   \ /  H      CH2
H2C2 C1  C11 10    9CH2
 |         |          |
H2C3 4CH2 C12 13CH 14C=8CH
           |    |       |
          CH3 H2C5 6CH=7C·CH(CH3)2
```

V. Im französischen Galipot (von Pinus pinaster Sol. = P. maritima Poir., Seestrandkiefer) (VESTERBERG, *B.* **19** [1886], 2167; **20** [1887], 3248). Im frischen „Winterharz" der Rottanne (Picea excelsa Lk.) (KÖHLER, *J. pr.* [2] **85** [1912], 530, 544). Im Harz der Schwarzkiefer (Pinus Laricio Poir.) (ROUIN, *Bl. Inst. Pin* **1928**, 121; *C.* **1928** II, 1222). Im Galipot von Pinus palustris Mill. (PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* **55** [1933], 3678). Über den Gehalt ursprünglicher Harze an Lävopimarsäure bezogen auf die Gesamtsäuren vgl. DUPONT, *C. r.* **172**, 1186; *Bl.* [4] **29**, 727; RUZICKA, BALAŠ, *Helv.* **6**, 678 Anm. 3; SANDERMANN, *B.* **71** [1938], 2005; FLECK, PALKIN, *Ind. eng. Chem. Anal.* **14** [1942], 146; HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* **70** [1948], 335. — Isolierung aus Harzen durch Auflösen in siedendem Äther, Krystallisation aus 80%igem Alkohol und fraktionierte Krystallisation der Natriumsalze aus Wasser: RUZICKA, BALAŠ, VILIM, *Helv.* **7**, 465; RU., BACON, *Helv.* **20** [1937], 1547; vgl. DUPONT, *C. r.* **172**, 923; *Bl.* [4] **29**, 718; RU., BAL., *Helv.* **6**, 682; durch Umsetzung mit 2-Amino-2-methyl-propanol-(1) in Aceton und Zerlegung des entstandenen Salzes mit Borsäure: HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* **70** [1948], 335, 338.

Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (BRÖGGER, *B.* **20** [1887], 3250; DUFFOUR, *Bl.* [4] **35**, 1239). F: 148—151° (BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8 [1928], 7; RUZICKA, BA., VILIM, *Helv.* **7** 464), ca. 150—152° (Zers.) (DUPONT, *C. r.* **172**, 925; *Bl.* [4] **29**, 724; PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* **55** [1933], 3683). $[\alpha]_D^{17}$: —279,2° (absol. Alkohol; p = 2); $[\alpha]_D^{19}$: —266,6° (Chloroform; p = 5) (RU., BA., V.); $[\alpha]_D^{20}$: —281,7° (absol. Alkohol; p = 5) (RU., BA., V.); $[\alpha]_D^{20}$: —274,5° (absol. Alkohol; c = 2), —258,5° (Chloroform; c = 5) (PALKIN, HARRIS), —277,3° (Methanol; p = 4); —253,5° (Benzol; p = 4); —203,0° (Schwefelkohlenstoff; p = 4) (BA.); $[\alpha]_{578}$: —282,4°; $[\alpha]_{546}$: —329,6°; $[\alpha]_{435,8}$: —681,0° (Alkohol; p = 5) (DUPONT); $[\alpha]_{578}^{20}$: —290,7° (Alkohol; c = 2), —273° (Chloroform; c = 5) (P., H.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in allen anderen Lösungsmitteln; 1 Tl. Säure löst sich bei 15° in 10,8 Tln. Alkohol (VESTERBERG, *B.* **20** [1887], 3249). Ist in allen Lösungsmitteln beträchtlich leichter löslich als Dextropimarsäure (VE.).

Färbt sich im Sonnenlicht auch bei Abwesenheit von Sauerstoff rasch gelb (RUZICKA, BALAŠ, VILIM, *Helv.* **7**, 464) und nimmt an der Luft im Licht Sauerstoff auf (BA., *Č. čsl. Lékárn.* 8 [1928], 7; *Chem. Abstr.* **23** [1929], 1644; vgl. VESTERBERG, *B.* **20** [1887], 3249; KÖHLER, *J. pr.* [2] **85** [1912], 542). Lagert sich bei der Destillation unter 0,3 mm Druck (K., *J. pr.* [2] **85**, 549), beim Kochen mit Alkohol (DUPONT, *C. r.* **172**, 1373; *Bl.* [4] **29**, 728; **35**, 1229) oder Eisessig (RU., BA., V., *Helv.* **7**, 469) oder bei der Einw. von kalter 1%iger Salzsäure (D.; vgl. HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* **70** [1948], 338 Anm. 23) in Abietinsäure um. Beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 300° erfolgt teils Umlagerung, teils Abspaltung von Kohlendioxyd (RU., BA., V.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Platin neben anderen Dihydrosäuren eine bei 142—144° schmelzende Dihydrolävopimarsäure (S. 375) (RU., BA., V.; vgl. PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* **55** [1933], 3682), in Gegenwart von Platinoxyd in Essigester bei 50° ein Gemisch von Tetrahydrolävopimarsäuren (RU., BA., V.). Gibt bei der Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff „Abietinsäuredibromid" (S. 375) (BA.). Liefert bei der Dehydrierung mit Schwefel bei 180—250° Reten (RU., BA., V.).

[1]) Von HASSELSTROM, BOGERT (*Am. Soc.* **57** [1935], 2118) auch als l-sapietic acid bezeichnet.

Ammoniumsalz. Nadeln. Leicht löslich in heißem verdünntem Ammoniak (VESTERBERG, *B.* 20 [1887], 3249, 3252). — Natriumsalz. Ist in Wasser (RUZICKA, BALAŠ, VILIM, *Helv.* 47. 60) und Äther (VE.) leichter löslich als das Natriumsalz der Dextropimarsäure. Ein Gemisch beider Salze ist in Äther leicht löslich (VE.). — Bleisalz. Nadeln. Unlöslich in Alkohol und Äther (VE.). — Salz des 2-Amino-2-methyl-propanols-(1). Krystalle (aus Methylacetat). $[\alpha]_D^{24}$: —218° (HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70, 338).

Lävopimarsäure-methylester $C_{21}H_{32}O_2 = C_{19}H_{29}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Lävopimarsäure und Methyljodid in siedendem absolutem Äther (RUZICKA, BALAŠ, VILIM, *Helv.* 7, 466; BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8 [1928], 27, 29; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1644). — Krystalle (aus Methanol oder Äther). F: 57° (RU., BA., V.), 64° (BA.). $Kp_{0,5}$: 166—169° (RU., BA., V.). L_4^{22}: 1,0312; n_D^{22}: 1,5232 (RU., BA., V.); D_4^{22}: 1,0387; n_D^{22}: 1,5243 (BA.). $[\alpha]_D$: —190,4° (Alkohol; p = 5) (RU., BA., V.), —233,5° (Methanol; p = 4,5) (BA.).

Lävopimarsäure-äthylester $C_{22}H_{34}O_2 = C_{19}H_{29}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (RUZICKA, BALAŠ, VILIM, *Helv.* 7, 466; BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8 [1928], 29; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1644). — Dickes Öl. $Kp_{0,5}$: 175—177° (RU., BA., V.); $Kp_{0,6}$: 182—184° (BA.). D_4^{23}: 1,0124; n_D^{23}: 1,5153 (RU., BA., V.). $[\alpha]_D$: —170,9° (Alkohol; p = 6) (RU., BA., V.).

Lävopimarsäure-isopropylester $C_{23}H_{36}O_2 = C_{19}H_{29}\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylester (BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8 [1928], 30; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1644). — Dickes Öl. $Kp_{0,5}$: 202—203°. L_4^{20}: 1,0242. n_D^{20}: 1,5239.

Lävopimarsäure-isoamylester $C_{25}H_{40}O_2 = C_{19}H_{29}\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Methylester (BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8 [1928], 30; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 1644). — Dickes Öl. $Kp_{0,3}$: 205° bis 206°. L_4^{21}: 1,0066. n_D^{21}: 1,5195.

3. ***1.12 - Dimethyl - 7 - isopropyliden - 1.2.3.4.5.6.7.9.10.11.12.13 - dodekahydro-phenanthren-carbonsäure-(1), Neoabietinsäure*** $C_{20}H_{30}O_2$, Formel I. Zur Konstitution vgl. HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 339. — *V.* Im ursprünglichen Harz und im Kolophonium von Pinus palustris Mill. (H., S., *Am. Soc.* 70, 336, 338, 339). — *B.* Neben anderen Produkten bei 20 Min. langem Erhitzen von Abietinsäure auf 300° im Kohlendioxyd-Strom (H., S.). — Krystalle (aus Alkohol und Wasser). F: 167—169°. $[\alpha]_D^{24}$: +159° (Alkohol; c = 1). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: H., S., *Am. Soc.* 70, 337. — Lagert sich bei der Einw. geringer Mengen Mineralsäuren fast vollständig in Abietinsäure um (H., S., *Am. Soc.* 70, 336). — Salz des 2-Amino-2-methyl-propanols-(1). Krystalle (aus Aceton). $[\alpha]_D^{24}$: +102° (Alkohol; c = 1).

Methylester $C_{21}H_{32}O_2 = C_{19}H_{29}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther (HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70, 338). — Krystalle (aus Methanol). F: 61,5—62°.

```
      CH3   CO2H                           CH3   CO2H
         \ /    H                             \ /    H
   H2C2—C1——C11  CH2                    H2C2—C1——C11  CH2
    |3       |  10  9CH2                 |3       |  10  9CH2
I. H2C 4    C12  13   14C               II. H2C 4    C12  13   14C
       CH2 —  —CH—   ═8CH                   CH2 —  —CH—   ═8CH
           CH3 |5       7|                      CH3 |5       7|  CH3
            H2C   6      C:C(CH3)2               H2C   6      C
                  CH2                                  CH2     CH:CH2
```

4. ***1.7.12 - Trimethyl - 7 - vinyl - 1.2.3.4.5.6.7.9.10.11.12.13 - dodekahydro-phenanthren-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 218—219°, Dextropimarsäure,*** α-Pimarsäure, d-Pimarsäure [1]) $C_{20}H_{30}O_2$, Formel II. Geschichtliches s. S. 424. Zur Konstitution vgl. FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* 62 [1940], 2044; HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 2081; vgl. a. RUZICKA, Mitarb., *Helv.* 15 [1932], 916, 1302; HAWORTH, *Soc.* 1932, 2727; RU., STERNBACH, *Helv.* 23 [1940], 124.

V. Im Galipot von Pinus Pinaster Sol. (= P. maritima Poir., Seestrandkiefer) (VESTERBERG, *B.* 18 [1885], 3331, 3332; vgl. CAILLIOT, *Bl.* [2] 21 [1874], 387) und im französischen Kolophonium (V., *B.* 38 [1905], 4127). Im Harz von Pinus silvestris L. (V., *B.* 38, 4130). Im Harz von Pinus palustris Mill. (BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 7, 330; *C.* 1929 I, 2531; PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 55 [1933], 3677), im amerikanischen Kolophonium (RIMBACH, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* 6 [1896], 62) und im Harzöl aus amerikanischem Kolophonium (BA., HAZUKOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 409; *C.* 1929 II, 2183). Im Harz von Pinus Laricio Poir. (ROUIN, *Bl. Inst. Pin* 1928, 121; *C.* 1928 II, 1222). — Isolierung aus Galipot: VESTERBERG, *B.* 19 [1886], 2167; 38 [1905], 4128; TSCHUGAJEW, TEEARU, *B.* 46 [1913], 1770; DUPONT, *C. r.* 172, 924; *Bl.* [4]

[1]) Über die stereoisomere, optisch-inaktive Isodextropimarsäure (F: 162—164°) vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 2079, 2081.

29, 720; RUZICKA, BALAŠ, *Helv.* **6**, 682; vgl. a. RU., BA., VILIM, *Helv.* **7**, 465; HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* **70** [1948], 2079. Über das Natriumsalz gereinigte Präparate enthalten Dihydroabietinsäure und Lävopimarsäure (FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* **62** [1940], 2045, 2047). Zur Trennung von Abietinsäure und Lävopimarsäure kocht man mit Maleinsäureanhydrid und Chlorwasserstoff in Benzol, wobei Dextropimarsäure unverändert bleibt (H., S.; vgl. F., P.).

Blätter (aus Alkohol oder Eisessig). Rhombisch bisphenoidisch (NOVÁČEK, *Z. Kr.* **72** [1930], 419; vgl. BRÖGGER, *B.* **19** [1886], 2168; **20** [1887], 3252; DUFFOUR, *Bl.* [4] **35**, 1239). F: 218—219° (FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* **62** [1940], 2047), 215,4° (korr.) (RIMBACH, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **6** [1896], 62). Kp_{15-20}: 282° (V., *B.* **40** [1907], 123; vgl. a. V., *B.* **19** [1886], 2172). $[\alpha]_D^{20}$: +75° (Alkohol; p = 2) (FLECK, PALKIN); $[\alpha]_D$: +72,5° (Alkohol; p = 3,8) (VESTERBERG, *B.* 18, 3332), +75,5° (Methanol) (TSCHUGAJEW, TEEARU, *B.* **46** [1913], 1771); $[\alpha]_D^{20}$: +73,4° (Chloroform; c = 10) (RIMBACH, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **6**, 63); $[\alpha]_{578}$: +75,4° (DUPONT, *C. r.* **172**, 924; *Bl.* [4] **29**, 722); $[\alpha]_D$: +86,1° (Chloroform; c = 5), +78,6° (Benzol; c = 1,5), +105,5° (Schwefelkohlenstoff; c = 1,5) (BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 330; *C.* **1929** I, 2531). Rotationsdispersion in Chloroform: RIMBACH; DUPONT; in Methanol(?): TSCHUGAJEW, TEEARU. Zeigt im Ultraviolett erst unterhalb 230 mμ beginnende selektive Absorption (HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* **70**, 2080). 1 Tl. Säure löst sich bei 15° in 26,36 Tln. 98%igem Alkohol (V., *B.* **20** [1887], 3252); 100 g Methanol lösen bei 25° 2,129 g (TSCH., T.). Unlöslich in Wasser (V., *B.* **18**, 3332), ziemlich schwer löslich in warmem Petroläther (V., *B.* **19**, 2167), sehr leicht löslich in Pyridin und Chinolin (BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 330; *C.* **1929** I, 2531; BA., HAZUKOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 408; *C.* **1929** II, 2183). Leicht löslich in heißer Kalilauge und Natronlauge (V., *B.* **18**, 3332), fast unlöslich in heißem Ammoniak; die Löslichkeit in Ammoniak wird durch Lävopimarsäure erhöht (V., *B.* **20**, 3249).

Dextropimarsäure verändert sich nicht beim Aufbewahren an der Luft (VESTERBERG, *B.* **40** [1907], 123). Zersetzt sich bei mehrtägigem Erhitzen im Kohlendioxyd-Strom auf 300° bis 310° unter Bildung von Dextropimarin (E II **5**, 429) und anderen Produkten (RUZICKA, BALAŠ, *Helv.* **7**, 879; vgl. RU., SCHINZ, *Helv.* **6**, 845). Dextropimarsäure liefert bei der Dehydrierung mit Schwefel bei 250° Pimanthren (E II **5**, 594) (RU., BA., *Helv.* **6**, 688). Liefert bei der Oxydation mit der 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge alkal. Permanganat-Lösung bei 10—15° zwei isomere Dioxydihydrodextropimarsäuren (F: 224° und 239°) und eine nicht näher untersuchte Verbindung vom Schmelzpunkt 220—221° (RU., BA., *A.* **460**, 205; BA., *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 331; *C.* **1929** I, 2531). Bei energischer Oxydation mit Permanganat entstanden Essigsäure und 1.3-Dimethyl-cyclohexen-tricarbonsäure-(1.2.3) (RU., Mitarb., *Helv.* **15** [1932], 916, 922). Beim Ozonisieren in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung erhält man ein Triozonid, das sich bei ca. 90° zersetzt (RU., BA., *Helv.* **6**, 685). Setzt sich mit 2 Mol Benzopersäure in Chloroform um; die zweite Doppelbindung reagiert langsam (RUZICKA, HUYSER, SEIDEL, *R.* **47**, 368).

Dextropimarsäure gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz ohne Lösungsmittel bei 220—235° und 40—50 Atm. Druck (RUZICKA, HUYSER, SEIDEL, *R.* **47**, 363, 365) oder in Eisessig bei ca. 70° (RU., BALAŠ, *Helv.* **6**, 687) oder in Gegenwart von Platinoxyd in Essigester bei 15° (RU., H., S., *R.* **47**, 364, 365) ein Gemisch stereoisomerer Dihydrodextropimarsäuren, aus dem sich eine Säure vom Schmelzpunkt 243—245° (S. **375**) isolieren läßt; TSCHUGAJEW, TEEARU (*B.* **64** [1913], 1773) erhielten diese Säure bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Äther. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig bei ca. 50° erhält man ein Gemisch stereoisomerer Tetrahydrodextropimarsäuren, aus dem eine Säure vom Schmelzpunkt 236—237° (S. 71) abgeschieden wurde (RU., H., S., *R.* **47**, 364, 366). Dextropimarsäure wird durch Natriumamalgam nicht reduziert; beim Erhitzen mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure entsteht ein bei 320—330° siedendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen $C_{20}H_{34}$ (VESTERBERG, *B.* **19** [1886], 2174).

Entfärbt in Schwefelkohlenstoff bei —3° rasch 1 Mol Brom; weiteres Brom wird langsamer unter Entwicklung von Bromwasserstoff entfärbt (RUZICKA, BALAŠ, *A.* **460**, 208). Wird durch verd. Mineralsäuren in alkoh. Lösung in der Wärme nicht merklich verändert (VESTERBERG, *B.* **19** [1886], 2173). Beim Sättigen der Lösung in ca. 90%iger Essigsäure mit Chlorwasserstoff und folgenden 11-tägigen Aufbewahren des Reaktionsgemisches im Dunkeln entstehen neben amorphen chlorhaltigen Produkten drei isomere Hydrochloride (F: 125°, 184° und 232°) (S. **375**) (RU., B.; B., *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 330; *C.* **1929** I, 2531). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Dextropimarsäure in Eisessig bei 100° entsteht ausschließlich das bei 184° schmelzende Hydrochlorid (RU., B.). Einw. von Chlorwasserstoff in Äther: V., *B.* **19**, 2173. In Benzol gelöste Dextropimarsäure gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung und konz. Salzsäure ein Nitrosit (S. **435**) (RU., B., *A.* **460**, 208; B., *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 330; *C.* **1929** I, 2531).

Salze der Dextropimarsäure. $NH_4C_{20}H_{29}O_2$. Nadeln. Unlöslich in Äther (VESTERBERG, *B.* **19** [1886], 2168). Sehr unbeständig; verliert Ammoniak langsam schon beim Aufbewahren, schneller beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. Sehr schwer löslich in heißem wäßrigem, leicht in heißem wäßrig-alkoholischem Ammoniak. — $NaC_{20}H_{29}O_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich

in Äther (V., *B.* **18** [1885], 3333; **19**, 2169). Ist im Gemisch mit dem Natriumsalz der Lävopimarsäure leicht löslich in Äther (V., *B.* **20** [1887], 3249). $[\alpha]_D$: +38,9° (Methanol; c = 2) (TSCHUGAJEW, TEEARU, *B.* **46** [1913], 1772). Rotationsdispersion: TSCH., TEE. — $KC_{20}H_{29}O_2 + aq$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther (V., *B.* **19**, 2169, 2171). — Kupfersalz. Mikrokrystallines grünlichblaues Pulver. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol (TSCH., TEE., *B.* **46**, 1772 Anm. 1). Rotationsdispersion: TSCH., TEE. — $AgC_{20}H_{29}O_2$. Prismen. Leicht löslich in warmem Ammoniak (V., *B.* 18, 3333; **19**, 2170). — $Ca(C_{20}H_{29}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln (V., *B.* **18**, 3333; **19**, 2170). — $Ba(C_{20}H_{29}O_2)_2 + 9H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100° nur einen Teil des Krystallwassers (V., *B.* **19**, 2170). — $Pb(C_{20}H_{29}O_2)_2$. Nadeln (V., *B.* **19**, 2171).

Salz des Tetramethylammoniumhydroxyds $(CH_3)_4N \cdot C_{20}H_{29}O_2 + H_2O$. Nadeln (aus Aceton). F: 230° (Zers.) (BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 336; *C.* **1929** I, 2531; B., HAZUKOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 401; *C.* **1929** II, 2183). Schwer löslich in Aceton, leicht in Wasser. Zersetzt sich an der Luft. — Salz des Propylamins $C_3H_9N + C_{20}H_{30}O_2$. Fasern. F: 158°; $[\alpha]_D$: +79,7° (Chloroform; p = 0,6) (B.; B., H.). — Salz des Dipropylamins $C_6H_{15}N + C_{20}H_{30}O_2$. F: 112°; $[\alpha]_D$: +72,2° (Alkohol; p = 0,6) (B.; B., H.). — Salz des Di-d-amylamins $C_{10}H_{23}N + C_{20}H_{30}O_2$. F: 113°; $[\alpha]_D$: +42,5° (Alkohol; p = 1) (B.; B., H.). — Piperidinsalz $C_5H_{11}N + C_{20}H_{30}O_2$. F: 133°; $[\alpha]_D$: +61,6° (Alkohol; p = 0,8) (B.; B., H.). — Cinchonidinsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{20}H_{30}O_2$. F: 175°; $[\alpha]_D$: —30,5° (Chloroform; p = 1) (B.; B., H.). — Chininsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{20}H_{30}O_2$. F: 195°; $[\alpha]_D$: —57,8° (Alkohol; p = 1) (B.; B., H.). — Chinidinsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{20}H_{30}O_2$. F: 90° (B.; B., H.).

Nitrosit der Dextropimarsäure $C_{20}H_{30}O_5N_2$. *B.* Durch Behandlung von in Benzol gelöster Dextropimarsäure mit Natriumnitrit-Lösung und konz. Salzsäure (RUZICKA, BALAŠ, *A.* **460**, 208; B., *Č. čsl. Lékárn.* **7**, 330; *C.* **1929** I, 2531). — Blaß grüngelbes mikrokrystallines Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 79—80° (Zers.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Dextropimarsäure-methylester $C_{21}H_{32}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dextropimarsäure durch Behandeln des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat in wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder Sodalösung (TSCHUGAJEW, TEEARU, *B.* **46** [1913], 1772) oder durch Kochen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther (RUZICKA, BALAŠ, *Helv.* **6**, 686; vgl. VESTERBERG, *B.* **19** [1886], 2172). — Krystallographisches: NOVÁČEK, *Z. Kr.* **72** [1930], 423. F: 69° (V.; R., B.; TSCH., T.). $Kp_{0,03}$: 149—150° (R., B.). D_4^{19}: 1,030; n_D^{19}: 1,5208 (unterkühlt) (R., B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (V.). $[\alpha]_D$: +60,5° (Methanol?) (TSCH., T.). Rotationsdispersion: TSCH., T.

Dextropimarsäure-äthylester $C_{22}H_{34}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der Dextropimarsäure mit Äthyljodid in absol. Äther (RUZICKA, BALAŠ, *Helv.* **6**, 686; B., *Č. čsl. Lékárn.* 8 [1928], 30; *Chem. Abstr.* **23**, 1644; vgl. VESTERBERG, *B.* **19** [1886], 2171). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin sphenoidisch (NOVÁČEK, *Z. Kr.* **72** [1930], 422). F: 52° (V.; R., B.), 53° (B.). D_4^{14}: 1,013; n_D^{14}: 1,5151 (unterkühlt) (R., B., *Helv.* **6**, 686); $D_4^{18,5}$: 1,0149; $n_D^{18,5}$: 1,5134 (unterkühlt) (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (V.). $[\alpha]_D$: +60,3° (Alkohol; p = 2) (B.). — Liefert bei der Dehydrierung mit Schwefel bei 180—260° Pimanthren (E II **5**, 594) (RUZICKA, BALAŠ, *Helv.* **7**, 881). Beim Erhitzen mit Natrium und absol. Alkohol auf 100—110° entsteht Dextropimarol (E II **6**, 556) (R., B., *Helv.* **7**, 882).

Dextropimarsäure-chlorid $C_{20}H_{29}OCl = C_{19}H_{29} \cdot COCl$. *B.* Aus Dextropimarsäure beim Behandeln mit PCl_5 in Schwefelkohlenstoff (VESTERBERG, *B.* **19** [1886], 2172) oder mit Thionylchlorid in Petroläther (RUZICKA, BALAŠ, *Helv.* **7**, 880). — Prismen. F: 64—66° (V.). Sehr leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Ligroin (V.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich unter Abgabe von Chlorwasserstoff (V.). Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf ca. 225—235° Dextropimarin (E II **5**, 429) (R., B.).

5. ***„Sandaracopimarsäure"*** $C_{20}H_{30}O_2 = C_{19}H_{29} \cdot CO_2H$. *V.* Im Sandarak, dem Harz von Callitris quadrivalvis Vent. (BALAŠ, *Č. čsl. Lékárn.* 8, 47; *Chem. Abstr.* **23** [1929], 1695; BA., BRZÁK, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 306, 352; *C.* **1929** II, 990, 1289; vgl. HENRY, *Soc.* **79** [1901], 1151; TSCHIRCH, WOLFF, *Ar.* **244** [1906], 702; ROLLETT, *M.* **50**, 1) — Nadeln (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (ULRICH, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 308; *C.* **1929** II, 990; NOVÁČEK, *Z. Kr.* **72** [1930], 424). F: 173° (BA.; BA., BRZ.). $[\alpha]_D$: —18,8° (Alkohol; p = 2) (BA.; BA., BRZ.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Methanol, Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig und Schwefelkohlenstoff sowie in kaltem Äther (BA., BRZ.). — Geht beim Erhitzen auf 240° im Kohlendioxyd-Strom in eine isomere Säure $C_{20}H_{30}O_2$ (Krystalle; F: 156°; $[\alpha]_D$: +64,5° in Alkohol) über; beim Erhitzen auf 310° entstand ein Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$ (Kp_{12}: 195°; D_4^{17}: 0,9784; n_D^{17}: 1,5465; $[\alpha]_D$: +26,9° in Chloroform) (BA., BRZ.). Liefert bei der Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von kolloidem Platin unter Druck Dihydrosandaracopimarsäure (S. 376) (BA., BRZ.). Beim Erhitzen mit Schwefel entstehen amorphe Produkte

(BA., BRZ.). — Salze: BALAŠ, BRZÁK. — Ammoniumsalz. Nadeln (aus Äther oder Aceton). — Natriumsalz. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Äther. — Kaliumsalz. Krystalle. — Silbersalz $AgC_{20}H_{29}O_2$. Amorph. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Salz des Di-d-amylamins $C_{10}H_{23}N+C_{20}H_{30}O_2$. Krystalle (aus Aceton). F: 107°. $[\alpha]_D$: —16,6° (Aceton; p = 1,5). — Piperidinsalz $C_5H_{11}N+C_{20}H_{30}O_2$. Krystalle (aus Aceton). F: 124°. $[\alpha]_D$: —14,7° (Alkohol; p = 1,5). — Cinchonidinsalz $C_{19}H_{22}ON_2+C_{20}H_{30}O_2$. Krystalle (aus Aceton). F: 179°. $[\alpha]_D$: —80° (Alkohol; p = 1,5).

Methylester $C_{21}H_{32}O_2 = C_{19}H_{29}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in Äther (BALAŠ, BRZÁK, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 312; *C.* 1929 II, 990). — Krystalle (aus Methanol). Rhombisch (NOVÁČEK, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 312; *Z. Kr.* 72 [1930], 427). F: 69°. D_4^{20}: 1,0318; n_D^{20}: 1,5207 (unterkühlt). $[\alpha]_D$: —27,9° (Methanol; p = 0,6).

Äthylester $C_{22}H_{34}O_2 = C_{19}H_{29}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Öl. $Kp_{0,5}$: 177° (BALAŠ, BRZÁK, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1, 313; *C.* 1929 II, 990). D_4^{20}: 1,0167. n_D^{20}: 1,5150. $[\alpha]_D$: —24,4° (Alkohol; p = 0,7). [AMMERLAHN]

6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_9H_6O_2$.

Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2 = C_6H_5\cdot C:C\cdot CO_2H$ (H 633; E I 265). *B.* Bei 2-stdg. Kochen von N-[β-Brom-α-phenyl-β-carbomethoxy-äthyl]-pyridiniumbromid mit alkoh. Kalilauge (BARNETT, COOK, PECK, *Soc.* 125, 1039). — Zur Darstellung durch Erhitzen von α-Bromzimtsäure mit verd. Kalilauge (SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* 83, 1155; H 633) vgl. SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* 127, 1870; zur Darstellung durch Kochen von α.β-Dibrom-β-phenyl-propionsäure-äthylester mit alkoh. Kalilauge (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* 24 [1891], 4113 Anm. 1; H 633) vgl. ABBOTT, *Org. Synth.* 12 [1932], 60; Coll. Vol. II [1943], S. 515. — Kryoskopisches Verhalten in Zimtsäure: FALCIOLA, *G.* 52 I, 178.

Hydrierung zu cis-Zimtsäure (vgl. H 633; E I 265) s. bei cis-Zimtsäure, S. 393. Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin oder Palladium in neutraler wäßriger Lösung: RIDEAL, *Am. Soc.* 42, 750; *Trans. Faraday Soc.* 19, 92; *C.* 1923 III, 1562. Phenylpropiolsäure gibt mit einer äquimolekularen Mischung aus Chlor und Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° im Dunkeln 1 Tl. trans-β-Chlor-α-brom-zimtsäure und 4 Tle. cis-β-Chlor-α-brom-zimtsäure (HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 2983). Geschwindigkeit der Reaktion mit Chlor, mit Brom und mit Chlor + Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° im Dunkeln: H., J. Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Jod in Benzol Phenyljodacetylen, α.β.β-Trijod-styrol und Kohlendioxyd (WIELAND, FISCHER, *A.* 446, 67). Gibt bei der Nitrierung (vgl. E I 265) mit absol. Salpetersäure bei etwa —30° 4-Nitro-phenylpropiolsäure, 2-Nitro-phenylpropiolsäure und 3-Nitro-phenylpropiolsäure ungefähr im Verhältnis 8 : 3,5 : 1 (BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 429). Geschwindigkeit der Addition von Na_2SO_3 (E I 265) bei 80°: HÄGGLUND, RINGBOM, *Z. anorg. Ch.* 169, 98. Bei monatelangem Aufbewahren mit Nitrosobenzol in Äther im Dunkeln erhält man geringe Mengen einer bei 170° (Zers.) schmelzenden Verbindung (ALESSANDRI, *G.* 55, 737). Das Natriumsalz gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther Phenyl-acetyl-acetylen (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2615). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 409.

$AgC_9H_5O_2$. Zersetzt sich von ca. 40° an unter Bildung von Phenylacetylensilber und Kohlendioxyd (WIELAND, FISCHER, *A.* 446, 67). Einw. von Jod s. o. — $Ba(C_9H_5O_2)_2$. Löslich in verd. Ammoniak (SUGDEN, WHITTAKER, *Soc.* 127, 1870). — $UO_2(C_9H_5O_2)_2+3H_2O$. Citronengelbe Nadeln (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109 [1919], 270). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 250° bis 260°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton.

Phenylpropiolsäure-methylester $C_{10}H_8O_2 = C_6H_5\cdot C:C\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 634; E I 266).
E I 266, Z. 11 v. o. statt „Natriumsulfit-Lösung" lies „Natriumbisulfit-Lösung".

Phenylpropiolsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 634; E I 266). *B.* Aus Phenylpropiolsäure durch Einw. von Alkohol und Schwefelsäure (HAERDI, THORPE, *Soc.* 127, 1245). Neben anderen Produkten beim Kochen von Natriummalonester mit α.β-Dibrom-hydrozimtsäureäthylester in Alkohol (H., TH., *Soc.* 127, 1246). In geringer Menge bei der Kondensation von Propiolsäureäthylester mit Benzoesäureäthylester bei Gegenwart von Natrium in siedendem Äther und Destillation des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (INGOLD, *Soc.* 127, 1201, 1205). — Kp_{16}: 150—153° (H., TH.); $Kp_{1,5}$: 104° (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2614). Parachor: SUGDEN, *Soc.* 125, 1184.

Gibt bei der Nitrierung mit absol. Salpetersäure bei —30° die Äthylester der 4-Nitro-phenylpropiolsäure, 2-Nitro-phenylpropiolsäure und (durch Oxydation zu 3-Nitro-benzoesäure

nachgewiesenen) 3-Nitro-phenylpropiolsäure ungefähr im Verhältnis 10 : 6 : 1 (BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* 1928, 429). In Petroläther gelöster Phenylpropiolsäure-äthylester gibt beim Einleiten von 1 Mol Stickstoffdioxyd eine Verbindung $C_{11}H_{10}O_3N$ (s. u.), beim Einleiten von 2 Mol Stickstoffdioxyd α.β-Dinitro-zimtsäure-äthylester (S. 406) und ein nicht näher beschriebenes flüssiges Isomeres (WIELAND, *B.* 53, 1344). Gibt mit Hydrazin oder Hydrazinhydrat je nach den Bedingungen Phenylpropiolsäure-hydrazid oder 3-Phenyl-pyrazolon-(5) (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] 112, 320). Phenylpropiolsäure-äthylester liefert bei längerem Aufbewahren mit Nitrosobenzol in Chloroform im Dunkeln Benzoylglyoxylsäureäthylester-dioxim-N.N'-diphenyläther (Syst. Nr. 1653) (ALESSANDRI, *G.* 55, 738); reagiert analog mit 4-Nitroso-benzoesäure-äthylester in Eisessig (A., *G.* 55, 740), mit 4-Nitroso-methylanilin (E II 7, 575) in Chloroform (A., *G.* 56, 408) und mit 4-Nitroso-dimethylanilin in Chloroform (A., *G.* 55, 742); bei der Einw. von 4-Nitroso-benzoesäure-äthylester in Chloroform bildete sich Azoxybenzol-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester (A., *G.* 55, 740); die Umsetzung mit 4-Nitroso-dimethylanilin in siedendem Alkohol ergab die Verbindung $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):C(C_6H_5) \cdot C(O \cdot C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (Syst. Nr. 1939) (A., *G.* 56, 411). Gibt mit der Natriumverbindung des Fluoren-carbonsäure-(9)-äthylesters in Äther + Alkohol β-[Fluorenyl-(9)]-zimtsäure-äthylester (RUHEMANN, *B.* 53, 288). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther 3-Oxy-3-methyl-1-phenyl-butin-(1), mit Phenylmagnesiumbromid 3-Oxy-1.3.3-triphenylpropin-(1) (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2614).

Verbindung $C_{11}H_{10}O_3N$. *B.* Beim Einleiten von 1 Mol Stickstoffdioxyd in eine Lösung von Phenylpropiolsäure-äthylester in Petroläther unter Kühlung (WIELAND, *B.* 53, 1344). — Prismen. Leicht löslich in Äther. — Zersetzt sich an der Luft. Geht beim Aufbewahren in Petroläther in α.β-Dinitro-zimtsäure-äthylester und Phenylpropiolsäure-äthylester über.

Phenylpropiolsäure-isobutylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 266). Parachor: SUGDEN, *Soc.* 125, 1184.

Phenylpropiolsäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. — Hydrochlorid $C_{15}H_{19}O_2N + HCl$. *B.* Durch Umsetzung von Phenylpropiolsäurechlorid mit β-Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (GILMAN, PICKENS, *Am. Soc.* 47, 250). Krystalle (aus Alkohol). F: 163° (unkorr.). Bewirkt bei subcutaner Injektion heftigen Schmerz (G., P., *Am. Soc.* 47, 254).

Phenylpropiolsäure-chlorid $C_9H_5OCl = C_6H_5 \cdot C : C \cdot COCl$ (H 635). Liefert mit 1 Mol p-Kresolmethyläther und 2 Mol Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter anfänglicher Kühlung β-Chlor-6'-oxy-3'-methyl-chalkon; wendet man nur 1 Mol Aluminiumchlorid an, so erhält man Phenyl-[6-methoxy-3-methyl-benzoyl]-acetylen (SIMONIS, LEAR, *B.* 59, 2912). Gibt mit Phenylacetylen-natrium oder besser mit Phenylacetylen-magnesiumbromid in Äther bei —10° Trisphenylacetylenyl-carbinol (HESS, WELTZIEN, *B.* 54, 2515, 2516); reagiert analog mit 4-Methoxy-phenylacetylen-magnesiumbromid (W., MICHEEL, H., *A.* 433, 260).

Phenylpropiolsäure-amid $C_9H_7ON = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO \cdot NH_2$ (H 635; E I 267). *B.* Aus Phenylpropiolsäurechlorid und Ammoniak in Benzol (RINKES, *R.* 39, 706). — F: 105° (bei langsamem Erhitzen) (R.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung in der Kälte Phenylpropiolsäure-chloramid; beim Kochen mit Natriumhypochlorit in verd. Methanol erhält man Benzylcyanid (R.). Gibt beim Kochen mit 2 Mol Methylmagnesiumjodid in äther. Lösung Phenylpropiolsäure-nitril (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2615).

Phenylpropiolsäure-chloramid, Chlorylphenylpropiolamid $C_9H_6ONCl = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO \cdot NHCl$. *B.* Beim Behandeln von Phenylpropiolsäure-amid mit Natriumhypochlorit-Lösung in der Kälte (RINKES, *R.* 39, 707). — Prismen (aus Benzol). F: 107° (Zers.). — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Barytwasser und Destillieren des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf Benzylcyanid.

Phenylpropiolsäure-nitril, Phenylcyanacetylen $C_9H_5N = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CN$ (H 636; E I 267). Leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2615).

Phenylpropiolsäure-hydrazid $C_9H_8ON_2 = C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von 1,5 Mol Hydrazinhydrat in Phenylpropiolsäure-äthylester bei —20° (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] 112, 320). — Nadeln oder Prismen (aus kaltem Alkohol). F: 114°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Chloroform. Löslich in verd. Mineralsäuren und in Natronlauge, ziemlich schwer löslich in Ammoniak. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie beim Erwärmen mit Alkohol in 3-Phenyl-pyrazolon-(5) über, das auch beim Erhitzen des Hydrochlorids über den Schmelzpunkt erhalten wird. Die Lösung in Alkohol liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit-Lösung und Salzsäure Phenylpropiolsäure-azid; mitunter entsteht daneben wenig 4-Isonitroso-3-phenyl-pyrazolon-(5). — Hydrochlorid $C_9H_8ON_2 + HCl$. Hygroskopisches Krystallpulver. Sintert bei 132°; F: 138—139°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_9H_8ON_2 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Gelbe Tafeln. Schmilzt im vorgewärmten Bad bei

105—110° und geht dabei in das Pikrat des 3-Phenyl-pyrazolons-(5) über. Löslich in Alkohol, Äther und warmem Wasser.

Phenylpropiolsäure-isopropylidenhydrazid $C_{12}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylpropiolsäure-hydrazid und Aceton (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] **112**, 323). — Prismen (aus Aceton); F: 121—122°. Krystalle (aus Äther); F: 127—128°. Löslich in Äther, Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Alkohol 3-Phenyl-pyrazolon-(5).

Phenylpropiolsäure-benzylidenhydrazid $C_{16}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylpropiolsäure-hydrazid und Benzaldehyd in Alkohol (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] **112**, 322). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — Spaltet bei der Einw. von Mineralsäuren Benzaldehyd ab.

Phenylpropiolsäure-anisylidenhydrazid $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylpropiolsäure-hydrazid und Anisaldehyd in Alkohol (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] **112**, 324). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151°.

Phenylpropiolsäure-azid $C_9H_5ON_3 = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Beim Behandeln von in Alkohol gelöstem Phenylpropiolsäure-hydrazid mit Natriumnitrit-Lösung und Salzsäure in der Kälte (CURTIUS, KENNGOTT, *J. pr.* [2] **112**, 325). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 55° unter Braunfärbung und verpufft bei etwa 65°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser und in Alkalilaugen und Ammoniak. — Zersetzt sich beim Aufbewahren, beim Erwärmen sowie beim Kochen mit Äther unter Bildung von Benzylcyanid. Beim Kochen mit Benzol entsteht ein gelbes Produkt (F: 140°; unlöslich in Säuren).

2-Nitro-phenylpropiolsäure $C_9H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$ (H 636; E I 267). Zur Bildung bei der Nitrierung von Phenylpropiolsäure (E I 267) vgl. BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* **1928**, 429. — Beim Behandeln mit Nitrosobenzol wurden Isatin, N-Oxy-isatin, Azoxybenzol und wenig Isatin-α-oxim-N-phenyläther (Syst. Nr. 3206) erhalten (ALESSANDRI, *G.* **58**, 553). — Wird im Organismus des Huhns nach Verfütterung in 2-Nitro-benzoesäure umgewandelt (CROWDLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 21). Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 409.

Methylester $C_{10}H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \vdots C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 267). Liefert beim Behandeln mit Nitrosobenzol oder 4-Nitroso-phenol Isatogensäuremethylester und eine Verbindung $C_{10}H_7O_4N$ (s. u.) (ALESSANDRI, *G.* **58**, 555, 741).

Verbindung $C_{10}H_7O_4N$. *B.* s. o. — Krystalle. Existiert in zwei Formen, die bei 139° bzw. 141° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen (ALESSANDRI, *G.* **58**, 741). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in eine isomere gelbe Verbindung $C_{10}H_7O_4N$ über, die ebenfalls in zwei Formen (F: 149—150° bzw. 161—162°) krystallisiert.

Äthylester $C_{11}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \vdots C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 637; E I 267). *B.* Neben viel 4-Nitro- und wenig 3-Nitro-phenylpropiolsäure-äthylester bei der Nitrierung von Phenylpropiolsäureäthylester mit absol. Salpetersäure bei —30° (BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* **1928**, 429). — Umlagerung in Isatogensäureäthylester (vgl. H 637) erfolgt auch beim Erwärmen oder Aufbewahren mit Pyridin (PFEIFFER, *A.* **411** [1916], 151) und beim Behandeln mit Nitrosobenzol (ALESSANDRI, *G.* **58**, 554); bei der Einw. von Pyridin bildet sich neben Isatogensäureäthylester eine Verbindung $C_{11}H_9O_4N$ (s. u.) (A., *G.* **58**, 554); diese entsteht beim Behandeln von 2-Nitro-phenylpropiolsäureäthylester mit 4-Nitroso-phenol als Hauptprodukt neben wenig Isatogensäureäthylester (A., *G.* **58**, 740).

Verbindung $C_{11}H_9O_4N$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt. — *B.* s. o. — F: 122° (ALESSANDRI, *G.* **58**, 740). — Geht bei kurzem Erhitzen auf 125° in eine isomere gelbe Verbindung $C_{11}H_9O_4N$ vom Schmelzpunkt 150—151° über.

Amid $C_9H_6O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-phenylpropiolsäure mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid und Umsetzen des entstandenen Chlorids mit Ammoniak in Benzol (RINKES, *R.* 48, 963). — Blättchen (aus Wasser). F: 159°.

Chloramid $C_9H_5O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot NHCl$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylpropiolsäure-amid und Natriumhypochlorit-Lösung in der Kälte (RINKES, *R.* **48**, 963). — Nadeln (aus Benzol). F: 127,5°.

3-Nitro-phenylpropiolsäure $C_9H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$ (E I 267). *B.* In geringer Menge bei der Nitrierung von Phenylpropiolsäure mit absol. Salpetersäure bei —30°, neben 4-Nitro- und 2-Nitro-phenylpropiolsäure (BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* **1928**, 429).

4-Nitro-phenylpropiolsäure $C_9H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$ (H 637; E I 267). Zur Bildung bei der Nitrierung von Phenylpropiolsäure vgl. BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* **1928**, **429**.

Äthylester $C_{11}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \vdots C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Nitrierung von Phenylpropiolsäure-äthylester mit absol. Salpetersäure bei —30°, neben 2-Nitro- und 3-Nitro-phenylpropiolsäure-äthylester (BAKER, COOPER, INGOLD, *Soc.* **1928**, 429). — Krystalle (aus Methanol).

2. Carbonsäuren $C_{10}H_8O_2$.

1. ***3-Phenyl-propin-(1)-carbonsäure-(1), Benzylpropiolsäure*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf die Natriumverbindung des 3-Phenyl-propins-(1) (BOURGUEL, *A. ch.* [10] **3**, 388). — Dunkler Sirup, der sich in eine glasige Masse umwandelt.

2. ***3-Phenyl-propadien-carbonsäure-(1), γ-Phenyl-allen-α-carbonsäure*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}C{:}CH \cdot CO_2H$ (H 638). Besitzt wahrscheinlich nicht diese Konstitution (ZIEGLER, SAUERMILCH, *B.* **63** [1930], 1855).

3. ***p-Tolylpropiolsäure*** $C_{10}H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$.

Amid $C_{10}H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln des Nitrils (s. u.) mit einer Mischung aus gleichen Teilen Schwefelsäure und Eisessig (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] **5**, 33). — Nadeln. F: 91°.

Nitril, p-Tolyl-cyan-acetylen $C_{10}H_7N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \vdots C \cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von p-Tolylacetylen-magnesiumbromid mit Chlorcyan in Äther (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] **5**, 32). — Nadeln. F: 44—45°. Kp_{20}: 127°. D_4^{46}: 1,006. n_D^{46}: 1,5755. — Wird am Licht gelblich.

4. ***Inden-carbonsäure-(1 oder 3)*** [1]) $C_{10}H_8O_2$, Formel I oder II (E I 268). *B.* Bei der Oxydation von Inden-oxalylsäure-(1 oder 3) (Syst. Nr. 1297) mit Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **486**, 25). Bei der Einw. von Lithiumäthyl auf Inden in Benzol bei 60° und Behandlung des entstandenen Indenlithiums mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 227). — F: 160° (W., H.; vgl. a. SCH., B.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam Hydrinden-carbonsäure-(1) (TIFFENEAU, ORECHOW, *C. r.* **170**, 467; *Bl.* [4] **27**, 789). Beim Behandeln mit Äthylnitrat und Kaliumäthylat in Benzol bei 60—70° erhält man 3(oder 1)-Nitro-inden-carbonsäure-(1 oder 3) (W., MAUTHE, *A.* **486**, 35). Bei der Reaktion mit Äthylbromid und Kaliumäthylat in Alkohol + Äther entsteht 1-Äthyl-inden neben gelben Prismen vom Schmelzpunkt 125—127° (W., H.). Gibt mit Benzaldehyd und methylalkoholischer Kalilauge 3-Benzyliden-inden-carbonsäure-(1) (W., H.). Das Kaliumsalz liefert beim Erwärmen mit Oxalester [3 (oder 1)-Carboxy-inden-(1)-yl-(1 oder 3)]-glyoxylsäure-äthylester (W., H.).

Methylester $C_{11}H_{10}O_2 = C_9H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 268). Liefert beim Behandeln mit Methyljodid in Gegenwart von Kaliummethylat 1 (oder 3)-Methyl-inden-carbonsäure-(3 oder 1)-methylester (WISLICENUS, MAUTHE, *A.* **486**, 32).

Äthylester $C_{12}H_{12}O_2 = C_9H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 268). Liefert bei der Kondensation mit Ameisensäureäthylester ein rotes amorphes Produkt vom Schmelzpunkt 238° (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **486**, 19). Beim Behandeln mit 1 Mol Benzoylchlorid in Gegenwart von Kaliumäthylat entstehen blaue amorphe Produkte; bei der Umsetzung mit überschüssigem Benzoylchlorid erhält man 1.3 (oder 3.3)-Dibenzoyl-inden-carbonsäure-(3 oder 1)-äthylester (W., MAUTHE, *A.* **486**, 32, 34). Die Kaliumverbindung gibt bei der Einw. von diazotiertem Anilin eine Verbindung $C_{24}H_{20}O_2N_4$ (orangefarbene Würfel; F: 163°; leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe); mit diazotiertem 4-Nitro-anilin entsteht ein rotes krystallines Pulver vom Schmelzpunkt 223—225° (löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe) (W., H., *A.* **486**,30).

Amid $C_{10}H_9ON = C_9H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester und Ammoniak in Alkohol (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **486**, 27). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 180°.

Hydrazid $C_{10}H_{10}ON_2 = C_9H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **486**, 26). — Tafeln (aus Alkohol). F: 186°. Schwer löslich in Benzol. — Hydrochlorid. Nadeln. Färbt sich bei 245° dunkel und zersetzt sich bei etwa 263°.

Benzylidenhydrazid $C_{17}H_{14}ON_2 = C_9H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **486**, 26). — Nadeln. F: 272° bis 273°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Benzol.

---

[1]) Eine von JACOBI (*J. pr.* [2] **129** [1931], 84) als Inden-carbonsäure-(1) beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 70° konnten PORTER, SUTER (*Am. Soc.* **57** [1935], 2022) nicht wieder erhalten.

2-Nitro-benzylidenhydrazid $C_{17}H_{13}O_3N_3 = C_9H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 215° (Zers.) (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **436**, 26).

4-Methyl-benzylidenhydrazid $C_{18}H_{16}ON_2 = C_9H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 254—255° (Zers.) (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* 436, 26).

Cinnamylidenhydrazid $C_{19}H_{16}ON_2 = C_9H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Schwefelgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 239—242° (Zers.) (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **436**, 26).

Salicylidenhydrazid $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_9H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). F: 267° (Zers.) (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **436**, 26). Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

Diacetylhydrazid $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_9H_7 \cdot CO \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (?). *B.* Aus dem Hydrazid beim Kochen mit Acetanhydrid (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **436**, 27). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°.

Benzoylhydrazid $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_9H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrazid und Benzoylchlorid in siedendem Alkohol (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **436**, 27). — Krystalle (aus Benzol). F: 212—213°.

Dibenzoylhydrazid $C_{24}H_{18}O_3N_2 = C_9H_7 \cdot CO \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$(?). F: 253—255° (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **436**, 27).

3(oder 1)-Nitro-inden-carbonsäure-(1 oder 3) $C_{10}H_7O_4N = C_6H_4{<}{}^{CH(NO_2)}_{C(CO_2H)}{>}CH$ oder $C_6H_4{<}{}^{C(NO_2)}_{CH(CO_2H)}{>}CH$. *B.* Beim Behandeln von Inden-carbonsäure-(1 oder 3) mit Äthylnitrat und Kaliumäthylat in Benzol bei 60—70° (WISLICENUS, MAUTHE, *A.* **436**, 36). — $PbC_{10}H_5O_4N$. Gelber Niederschlag.

3. Carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_2$.

1. ***4-Phenyl-butin-(1)-carbonsäure-(1), β-Phenäthyl-propiolsäure*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$.

Nitril, β-Phenäthyl-cyan-acetylen $C_{11}H_9N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von β-Phenäthyl-acetylen-magnesiumbromid mit Chlorcyan (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] **5**, 32). — Flüssigkeit. Kp_9: 125—126°. $D_4^{11,5}$: 1,0103. $n_D^{11,5}$: 1,5487.

2. ***4-Phenyl-butadien-(1.3)-carbonsäuren-(1), Cinnamylidenessigsäuren, β-Styryl-acrylsäuren*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. β-Styryl-acrylsäure kann in vier stereoisomeren Formen auftreten, die den Formeln I—IV entsprechen. LOHAUS (*A.* **513** [1934], 219) schreibt der gewöhnlichen Cinnamylidenessigsäure (F: 165°) die Konfiguration I (vgl. a. HENGSTENBERG bei KUHN, HOFFER, *B.* **65** [1932], 651), der Allocinnamylidenessigsäure (F: 138°) die Konfiguration II, einer als Isocinnamalessigsäure bezeichneten Form (F: 128°) die Konfiguration III zu. Ein von LOHAUS (*J. pr.* [2] **119**, 260) durch Hydrierung von Phenylpropargylidenmalonsäure in Gegenwart von Palladiumkohle in Eisessig erhaltenes harziges Präparat, das als α-cis-γ-cis-Form angesehen wurde, war wohl nicht einheitlich.

I.	II.	III.	IV.
$C_6H_5 \cdot CH$ $HC{-}CH$ $HC \cdot CO_2H$	$C_6H_5 \cdot CH$ $HC{-}CH$ $HO_2C \cdot CH$	$C_6H_5 \cdot CH$ $HC{-}CH$ $HO_2C \cdot CH$	$C_6H_5 \cdot CH$ $HC{-}CH$ $HC \cdot CO_2H$
α-trans-γ-trans-Form	α-cis-γ-trans-Form	α-trans-γ-cis-Form	α-cis-γ-cis-Form

a) ***Bei 165° schmelzende Form, gewöhnliche Cinnamylidenessigsäure, Cinnamalessigsäure,*** Cinnamenylacrylsäure $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 638; E I 268). Zur Konfiguration vgl. die Angaben im vorangehenden Abschnitt. — *B.* und *Darst.* Bei längerem Erhitzen von Zimtaldehyd mit Malonsäure und etwas Piperidin in Pyridin (DUTT, *J. indian chem. Soc.* **1**, 298, 301; *C.* **1925** II, 1852). Beim Kochen von Cinnamylidenmalonsäure mit Pyridin (D.; vgl. STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* **56**, 706). Bei der Oxydation von Cinnamylidenacetaldehyd mit Silberoxyd in alkal. Lösung bei 15° im Dunkeln (VORLÄNDER, FISCHER, KUNZE, *B.* 58, 1287). Zur Bildung durch Oxydation von Cinnamylidenaceton mit Natriumhypochlorit (H 638) vgl. SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* **462**, 149 Anm. 3. — Löslichkeit in Benzol zwischen 15° und 35°: GOSH, GUPTA, *J. indian chem. Soc.* **2**, 241; *C.* **1926** I, 2776. Über ein krystallinflüssiges Gemisch mit 4-Methoxy-zimtsäure vgl. WALTER, *B.* **58**, 2305. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert schwach grünlich (V., F., K.). — Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform bei 13° im Dunkeln: WILLIAMS, JAMES, *Soc.* **1928**, 345. Liefert beim Behandeln mit Brom in Äther + Schwefelkohlenstoff unter Kühlung und folgenden Erhitzen oder Aufbewahren des Reaktionsgemisches α-Brom-cinnamylidenessigsäure vom Schmelzpunkt 182—183° (S. 442) und β-Brom-γ-benzyliden-buttersäure (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* **434**,

175). Bei der Einw. von 1,3 Tln. Brom in Chloroform, Behandlung des erhaltenen nicht näher beschriebenen Dibromids mit Ozon in Chloroform und Zersetzung des Ozonids mit wäßr. Semicarbazid-Lösung erhält man Benzaldehydsemicarbazon, ein Semicarbazon $C_5H_6O_3N_3Br$ (vielleicht α-Brom-γ-semicarbazono-crotonsäure $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CBr\cdot CO_2H$; F: 247°) und geringe Mengen β-Brom-acrolein-semicarbazon $C_4H_6ON_3Br$ (?) (F: 248 bis 250°) (v. Au., M., *A.* **434**, 177).

Polymere Cinnamylidenessigsäure $(C_{11}H_{10}O_2)_x$ s. u. bei Cinnamylidenessigsäure-allylester.

Cinnamylidenessigsäure-methylester $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 639; E I 269). Liefert beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Belichtung α.β-Dibrom-γ-benzyliden-buttersäure-methylester (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* **434**, 178). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bei 13° im Dunkeln: WILLIAMS, JAMES, *Soc.* **1928**, 345.

Cinnamylidenessigsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 639). Krystalle. F: 25—26° (v. AUWERS, *J. pr.* [2] **105**, 377). $D_4^{41,6}$: 1,0299. $n_\alpha^{42,2}$: 1,6004; $n_{587,56}^{42,2}$: 1,6135; $n_\beta^{42,2}$: 1,6508; $n_\gamma^{42,2}$: 1,6931. Brechungsindices bei 36,5°: v. Au.

Cinnamylidenessigsäure-allylester $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Cinnamylidenessigsäure mit Allylalkohol und konz. Schwefelsäure auf 90—95° (BLICKE, *Am. Soc.* **45**, 1564). — Gelbliches Öl. Kp_{20}: 210°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. — Wird bei mehrtägigem Bestrahlen mit Sonnenlicht zähflüssig und scheidet auf Zusatz von Alkohol einen amorphen Niederschlag aus. Bei mehrtägigem Erhitzen auf 210° in evakuierten Röhrchen erfolgt teilweise Umwandlung in polymeren Cinnamylidenessigsäure-allylester $(C_{14}H_{14}O_2)_x$ (bernsteingelb, amorph), der beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge eine hellgelbe, amorphe polymere Cinnamylidenessigsäure $(C_{11}H_{10}O_2)_x$ liefert. Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff + Ligroin α.β.γ.δ-Tetrabrom-δ-phenyl-n-valeriansäure-[β.γ-dibrom-propylester] (S. 362).

Cinnamylidenacetylchlorid $C_{11}H_9OCl = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot COCl$. *B.* Beim Kochen von Cinnamylidenessigsäure mit Thionylchlorid in Petroläther (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* **56**, 706; BORSCHE, ROSENTHAL, MEYER, *B.* **60**, 1136). — Krystalle (aus Petroläther). F: 47° (ST., SCH.).

Cinnamylidenacetamid $C_{11}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 640). *B.* Aus dem Nitril beim Behandeln mit rauchender Salzsäure und Äther, Sättigen des Reaktionsgemisches mit Chlorwasserstoff in der Kälte und Aufbewahren bei Zimmertemperatur (RINKES, *R.* **39**, 205). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185°. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumhypochlorit-Lösung in Methanol auf dem Wasserbad [δ-Phenyl-α.γ-butadienyl]-carbamidsäure-methylester (E II 7, 290).

Cinnamylidenacetonitril $C_{11}H_9N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CN$ (H 640; E I 269). *B.* Durch Erhitzen von Cinnamylidencyanessigsäure (Syst. Nr. 991) mit Kupferpulver auf 210° (RINKES, *R.* **39**, 205).

b) ***Bei 138° schmelzende Form, Allocinnamylidenessigsäure, Allocinnamalessigsäure,*** Allocinnamenylacrylsäure $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (H 641; E I 269). Zur Konfiguration vgl. S. 440. — *B.* Entsteht als Hauptprodukt aus dem sauren Chinolinsalz der Cinnamylidenmalonsäure beim Erhitzen auf ca. 130° und bei der Kondensation von Zimtaldehyd mit Malonsäure in Chinolin-Lösung (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* **56**, 706). — Geschwindigkeit der Umwandlung in Cinnamylidenessigsäure durch Belichtung bei Gegenwart von Jod in Chloroform: GHOSH, GUPTA, *J. indian chem. Soc.* **2**, 244; *C.* **1926** I, 2776; in Methanol: GH., MITRA, *J. indian chem. Soc.* **3**, 275; *C.* **1927** I, 2040; vgl. dazu auch PLOTNIKOW, *J. Chim. phys.* **26**, 54.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Allocinnamylidenessigsäure mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (v. AUWERS, *J. pr.* [2] **105**, 378). — Öl. $D_4^{16,8}$: 1,0473; $D_4^{19,5}$: 1,0445. $n_\alpha^{16,8}$: 1,6065; $n_{587,56}^{16,8}$: 1,6195; $n_\beta^{16,8}$: 1,6572; $n_\gamma^{16,8}$: 1,7000. — Zersetzt sich bei der Destillation unter 10 mm Druck.

c) ***Substitutionsprodukte der β-Styryl-acrylsäuren*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

3-Brom-4-phenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1), γ-Brom-cinnamylidenessigsäure $C_{11}H_9O_2Br = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ [1]). *B.* Beim Kochen von γ-Brom-β-oxy-γ-benzyliden-buttersäure mit verd. Salzsäure; Reinigung über die Ester (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* **434**, 183). — Nadeln (aus Eisessig). F: 137,5—138,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und

[1]) Zur Konfiguration vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] LOHAUS, GUSSMANN, *A.* **523** [1936], 294.

Essigester, mäßig in Chloroform, Benzin und heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Bei der Einw. von Brom in Chloroform entsteht α.β.γ-Tribrom-γ-benzyliden-buttersäure.

Methylester $C_{12}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und methylalkoholischer Schwefelsäure (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* **484**, 183). — Nadeln (aus Methanol). F: 59—60°.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* **484**, 183). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56—57°.

1-Brom-4-phenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1), α-Brom-cinnamylidenessigsäure $C_{11}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$.

a) ***Bei 182—183° schmelzende Form*** $C_{11}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. v. AUWERS, MÜLLER, *A.* **484**, 171. — *B.* Neben β-Brom-γ-benzyliden-buttersäure beim Behandeln von Cinnamylidenessigsäure mit Brom in Schwefelkohlenstoff + Äther und Aufbewahren oder Erhitzen des Reaktionsgemisches (v. AU., M., *A.* **484**, 175). Beim Behandeln von 5 g Cinnamylidenessigsäure mit 4,3 g Brom in Eisessig und folgenden Kochen mit 3 g Natriumacetat (v. AU., M., *A.* **484**, 177). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 182° bis 183°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Schwefelkohlenstoff, Benzin und Benzol. — Die Alkalisalze sind schwer löslich in Wasser, das Silbersalz, das Calciumsalz und das Bariumsalz sind unlöslich.

Methylester $C_{12}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in Äther (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* **484**, 177). — Nadeln (aus Methanol). F: 60—61°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge die Säure vom Schmelzpunkt 182—183° zurück.

b) ***Bei 194° schmelzende Form*** $C_{11}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. v. AUWERS, MÜLLER, *A.* **484**, 171. — *B.* Durch Verseifung des Methylesters mit siedender alkoholischer Alkalilauge (v. AU., M., *A.* **484**, 180). — Grünlichgelbe Nadeln. F: 194°. Ziemlich schwer löslich.

Methylester $C_{12}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von in Aceton gelöstem α.β-Dibrom-γ-benzyliden-buttersäure-methylester mit der berechneten Menge 1n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* **484**, 180). Aus der Säure vom Schmelzpunkt 194° beim Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (v. AU., M.). — Gelbliches Öl.

3. ***2.4-Dimethyl-phenylpropiolsäure, asymm. m-Xylylpropiolsäure*** $C_{11}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 / $\cdot CH_3$ / $C:C \cdot CO_2H$

Amid $C_{11}H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C:C \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandlung des Nitrils mit einer Mischung aus gleichen Teilen konz. Schwefelsäure und Eisessig (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] **5**, 34). — Nadeln. F: 72°.

Nitril $C_{11}H_9N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C:C \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dimethyl-phenyl-acetylen-magnesiumbromid mit Chlorcyan unter Eiskühlung (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] **5**, 33). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{25}: 140°. D_4^{11}: 1,0059. n_D^{11}: 1,5910.

4. ***3.4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(1), Δ^1-Dihydro-α-naphthoesäure*** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel I (H 642; E I 270). *B.* Durch Hydrierung von α-Naphthoesäure in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig, neben 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(1) (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **25**, 428; *C.* **1928** I, 1185). — F: 123° bis 124° (R., L.), 121° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 144). — Gibt beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kalk im Wasserstoffstrom Δ^1-Dihydronaphthalin und geringe Mengen der festen Form des dimeren Δ^1-Dihydronaphthalins (?) (E II 5, 416) (STRAUS, LEMMEL, *B.* **54**, 35).

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 642; E I 270). Kp_{17}: 185—186° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 144). $D_4^{20,7}$: 1,1014. $n_\alpha^{20,3}$: 1,5533; $n_{587,6}^{20,3}$: 1,5590; $n_\beta^{20,3}$: 1,5733; $n_\gamma^{20,3}$: 1,5864.

Chlorid $C_{11}H_9OCl = C_{10}H_9 \cdot COCl$. Flüssigkeit. Kp_{65}: 206° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **25**, 428; *C.* **1928** I, 1185).

Amid $C_{11}H_{11}ON = C_{10}H_9 \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 185° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **25**, 428; *C.* **1928** I, 1185).

5. ***1.4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1), Δ^2-Dihydro-α-naphthoesäure*** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel II. Inakt. Form (H 642; E I 270). F: 86—87° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 143).

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{17}: 166—167° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 143). $D_4^{19,6}$: 1,0897. $n_\alpha^{19,6}$: 1,5306; $n_{587,56}^{19,6}$: 1,5349; $n_\beta^{19,6}$: 1,5455; $n_\gamma^{19,6}$: 1,5546.

I. II. III.

6. ***1.2-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(1), Δ^3-Dihydro-α-naphthoesäure*** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel III. *B.* Bei der Hydrierung von α-Naphthoesäure in Eisessig bei Gegenwart von Platinoxyd, neben 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **25**, 427; *C.* **1928** I, 1185). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 138°.

Chlorid $C_{11}H_9OCl = C_{10}H_9\cdot COCl$. Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{64}: 205—206° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **25**, 426; *C.* **1928** I, 1185).

Amid $C_{11}H_{11}ON = C_{10}H_9\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 200° (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **25**, 428; *C.* **1928** I, 1185).

7. ***3.4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(2), Δ^1-Dihydro-β-naphthoesäure*** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel IV (E I 270). *B.* Durch Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf γ-Phenyl-α-oxymethylen-buttersäure-äthylester und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender alkoholischer Kalilauge (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 145). Aus Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 1296) beim Erhitzen mit einer Lösung von Natrium in Cyclohexanol auf 190—200°, neben anderen Produkten (HÜCKEL, GOTH, *B.* **57**, 1289). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 118—119° (v. AU., M.), 120° (H., G.).

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{12}: 159—160° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 145). D_4^{18}: 1,0950. n_α^{18}: 1,5713; $n_{587,56}^{18}$: 1,5792; n_β^{18}: 1,6004; n_γ^{18}: 1,6217.

8. ***1.4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(2), Δ^2-Dihydro-β-naphthoesäure*** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel V (H 643; E I 270). F: 162° bis 163° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 144).

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen der Säure mit alkoh. Salzsäure (COLVER, NOYES, *Am. Soc.* **43**, 902) oder mit alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 144). — Grünlichgelbes Öl. Kp_{16}: 172° (C., N.); Kp_{12}: 163° (v. AU., M.). D_4^{20}: 1,1155 (C., N.); $D_4^{16,3}$: 1,1061 (v. AU., M.). $n_\alpha^{16,3}$: 1,5488; $n_{587,56}^{16,3}$: 1,5540; $n_\beta^{16,3}$: 1,5668 (v. AU., M.); n_D^{20}: 1,5735; n_D^{30}: 1,5691; n_D^{35}: 1,5665 (C., N.). — Liefert beim Kochen mit Acetessigester und der berechneten Menge Natriumäthylat in absol. Alkohol geringe Mengen 2.4-Dioxo-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydro-anthracen-carbonsäure-(1)-äthylester (C., N.)

IV. V. VI.

9. ***1.2-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2), Δ^3-Dihydro-β-naphthoesäure*** $C_{11}H_{10}O_2$, Formel VI. Inakt. Form (H 643; E I 270). F: 101° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 144).

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{12}: 152—153° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 144). $D_4^{17,9}$: 1,0868. $n_\alpha^{18,2}$: 1,5459; $n_{587,56}^{18,2}$: 1,5513; $n_\beta^{18,2}$: 1,5653; $n_\gamma^{18,2}$: 1,5781.

10. ***x-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (x-Dihydro-β-naphthoesäure) vom Schmelzpunkt 140—141°*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_9\cdot CO_2H$. *B.* Neben geringen Mengen eines bei 132—133° schmelzenden Isomeren (s. u.) bei der Hydrierung von β-Naphthoesäure bei Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* **26**, 426; *C.* **1929** I, 2049). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140—141°.

Chlorid $C_{11}H_9OCl = C_{10}H_9\cdot COCl$. Flüssigkeit. Kp_{29}: 181—182° (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* **26**, 426; *C.* **1929** I, 2049).

Amid $C_{11}H_{11}ON = C_{10}H_9\cdot CO\cdot NH_2$. Schuppen (aus verd. Methanol). F: 191° (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* **26**, 426; *C.* **1929** I, 2049).

11. ***x-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (x-Dihydro-β-naphthoesäure) vom Schmelzpunkt 132—133°*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_{10}H_9\cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei dem bei 140—141° schmelzenden Isomeren. — F: 132—133° (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* **26**, 425; *C.* **1929** I, 2049).

Chlorid $C_{11}H_9OCl = C_{10}H_9\cdot COCl$. Flüssigkeit. Kp_{25}: 182° (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* **26**, 427; *C.* **1929** I, 2049).

Amid $C_{11}H_{11}ON = C_{10}H_9\cdot CO\cdot NH_2$. F: 133—134° (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* **26**, 427; *C.* **1929** I, 2049).

12. ***1-Methyl-inden-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{C(CH_3)}{>}C\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_9H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 644). Liefert beim Kochen mit Oxalester und Kaliumäthylat-Lösung 1-Methyl-inden-carbonsäure-(2)-oxalylsäure-(3)-diäthylester (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **436**, 30).

13. ***1 (oder 3)-Methyl-inden-carbonsäure-(3 oder 1)*** $C_{11}H_{10}O_2 =$ $C_6H_4{<}{}^{C(CH_3)}_{CH(CO_2H)}{>}CH$ oder $C_6H_4{<}{}^{CH(CH_3)}_{C(CO_2H)}{>}CH$.

Methylester $C_{12}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_9H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-methylester (S. 439) mit Methyljodid in Kaliummethylat-Lösung (WISLICENUS, MAUTHE, *A.* **436**, 33). — Gelbliches Öl. Kp_{14}: 127°. — Beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht 1-Methyl-inden.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_9H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WISLICENUS, MAUTHE, *A.* **436**, 33). — Kp_{16}: 132—136°. — Beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge entsteht 1-Methyl-inden.

4. Carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_2$.

1. ***3-Methyl-4-phenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1), γ-Methyl-cinnamylidenessigsäure*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Methyl-zimtaldehyd mit Malonsäure und Pyridin (v. AUWERS, *J. pr.* [2] **105**, 380). Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung mit siedender 20%iger Natronlauge (v. AU.). — Prismen (aus starker Essigsäure). F: 108—110°.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Methyl-zimtaldehyd mit Bromessigester und Zinkspänen in trockenem Benzol und Behandeln des entstandenen β-Oxy-γ-methyl-α.β-dihydro-cinnamylidenessigsäure-äthylesters mit siedender Salzsäure (1 : 1) oder besser mit entwässerter Oxalsäure bei 120° (v. AUWERS, *J. pr.* [2] **105**, 380). Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure (v. AU.). — Öl. $D_4^{18,4}$: 1,0389; $D_4^{20,8}$: 1,0387. $n_\alpha^{20,8}$: 1,5901; $n_{587,56}^{20,8}$: 1,6010; $n_\beta^{20,8}$: 1,6318; $n_\gamma^{20,8}$: 1,6655. Brechungsindices bei 18,4°: v. AU.

2. ***2-Methyl-4-phenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1), β-Styryl-crotonsäure β-Methyl-cinnamylidenessigsäure*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. Bei 160° schmelzende Form [1]) (E I 271). F: 160° (KUHN, HOFFER, *B.* **65** [1932], 654, 658), 156—157° (v. AUWERS, *J. pr.* [2] **105**, 380).

E I 271, Z. 24 v. o. nach „Salzsäure" füge ein „und nachfolgenden Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge".

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nicht destillierbares Öl. $D_4^{18,8}$: 1,0434; $D_4^{25,1}$: 1,0384 (v. AUWERS, *J. pr.* [2] **105**, 380). $n_\alpha^{25,1}$: 1,5885; $n_{587,56}^{25,1}$: 1,5994; $n_\beta^{25,1}$: 1,6301; $n_\gamma^{25,1}$: 1,6638. Brechungsindices bei 18,2°: v. AU.

3. ***5-Phenyl-pentadien-(2.4)-carbonsäure-(2), α-Cinnamyliden-propionsäure, α-Methyl-cinnamylidenessigsäure*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Säure (E I 271) mit alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, *J. pr.* [2] **105**, 379). — $D_4^{18,7}$: 1,0421; D_4^{22}: 1,0391. $n_\alpha^{18,7}$: 1,6026; $n_{587,56}^{18,7}$: 1,6155; $n_\beta^{18,7}$: 1,6528; $n_\gamma^{18,7}$: 1,6959. Brechungsindices bei 22°: v. AU.

4. ***3.4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1), Δ¹-Dihydro-naphthyl-(1)-essigsäure*** $C_{12}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben niedrigerschmelzender und geringen Mengen höherschmelzender Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure (S. 445) beim Aufbewahren von 1-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(1) im Vakuum über Schwefelsäure (SCHROETER, *B.* **58**, 713, 716) oder bei der Umsetzung von α-Tetralon mit Bromessigsäureäthylester und Zink in Benzol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosphorpentoxyd

$CH_2\cdot CO_2H$ / C=CH / CH_2—CH_2

[1]) Ein bei 123,5—124,5° schmelzendes Stereoisomeres wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1930] von KUHN, HOFFER (*B.* **65**, 658) beschrieben.

in Benzol auf dem Wasserbad oder mit Ameisensäure bei Zimmertemperatur und nachfolgenden Verseifung (SCH., *B.* 58, 713, 717; vgl. v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* 55, 3672). Wurde einmal aus niedrigerschmelzender Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure beim Bestrahlen einer alkoh. Lösung mit ultraviolettem Licht erhalten (SCH., *B.* 58, 718). Vgl. a. Bildung des Äthylesters (s. u.). Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser, worin Δ^1-Dihydronaphthyl-(1)-essigsäure am leichtesten, höherschmelzende Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure am schwersten löslich ist, oder bequemer durch teilweise Neutralisation mit Natriumdicarbonat-Lösung, wobei Δ^1-Dihydro-naphthyl-(1)-essigsäure zuerst gelöst wird, und Krystallisation der ungelöst bleibenden Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure vom Schmelzpunkt 90—92° aus Petroläther (SCH., *B.* 58, 717, 718). — Krystalle (aus Petroläther). F: 105—106° (SCH.). — Spaltet beim Erhitzen auf ca. 152—153° sowie beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Kohlendioxyd ab unter Bildung von 1-Methyl-3.4-dihydro-naphthalin (SCH., *B.* 58, 718, 720). Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Palladium in alkal. Lösung 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(1) (v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM).

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_{10}H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1) sowie aus niedrigerschmelzender Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure (s. u.) beim Behandeln mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (SCHROETER, *B.* 58, 718). — Kp_{14}: 172°; Kp_{16}: 176°. D_4^{20}: 1,0828. n_α^{20}: 1,5473. n_D^{20}: 1,5525; n_β^{20}: 1,5662 (aus der im Original angegebenen Mol.-Refr. berechnet).

5. ***Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure***, 5-Tetralylen-essigsäure $C_{12}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel.

a) ***Höherschmelzende Form*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_{10}:CH \cdot CO_2H$. *B.* s. im Artikel 3.4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1) (S. 444). — F: 163—164° (SCHROETER, *B.* 58, 717). Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

b) ***Niedrigerschmelzende Form*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_{10}:CH \cdot CO_2H$. *B.* s. im Artikel 3.4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1) (S. 444). — Krystalle (aus Petroläther). F: 90—92° (SCHROETER, *B.* 58, 717). Schwer löslich in heißem Wasser und in Petroläther. — Spaltet beim Erhitzen auf 140° sowie beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Kohlendioxyd ab unter Bildung von 1-Methylen-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin. Lagert sich in alkoh. Lösung bei Belichtung mit einer Quarz-Quecksilber-Lampe anscheinend in 3.4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1) um. Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid in siedendem Äther den entsprechenden Äthylester (s. u.); beim Behandeln der Säure mit alkoh. Schwefelsäure erhält man den Äthylester der 3.4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1).

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_{10}H_{10}:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — $Kp_{0,5}$: 145°; D_4^{20}: 1,078; n_α^{20}: 1,5497; n_D^{20}: 1,5546; n_β^{20}: 1,5695 (aus der im Original angegebenen Mol.-Refr. berechnet) (SCHROETER, *B.* 58, 718, 719).

6. ***1-Methyl-3.4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1-Methyl-3.4-dihydro-naphthoesäure-(2)*** $C_{12}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von α-[β-Phenäthyl]-acetessigsäure-äthylester mit konz. Schwefelsäure bei —15° bis —20° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 146). — Prismen (aus Benzol), Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 129—130°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin. — Wird durch Brom in Schwefelkohlenstoff bei 0° in 1-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(2) verwandelt (v. AU., M.). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Natronlauge 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (v. AU., M.). Bei der Destillation des Bariumsalzes mit trockenem Natriummethylat im Vakuum entsteht hauptsächlich 1-Methyl-naphthalin (v. AUWERS, *B.* 58, 151 Anm. 5).

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{13}: 173° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 147). $D_4^{11,3}$: 1,0937; $D_4^{15,6}$: 1,0906. $n_\alpha^{11,3}$: 1,5687; $n_{587,56}^{11,3}$: 1,5758; $n_\beta^{11,3}$: 1,5944; $n_\gamma^{11,3}$: 1,6131. Brechungsindices bei 15,6°: v. AU., M. — Wird durch Schwefelsäure auch in der Kälte leicht verseift (v. AU., M., *J. pr.* [2] **109**, 128).

7. ***1 (oder 3)-Äthyl-inden-carbonsäure-(3 oder 1)*** $C_{12}H_{12}O_2 =$
$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)}{CH(CO_2H)}>CH$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_2H_5)}{C(CO_2H)}>CH$.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot C_9H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-äthylester mit Äthylbromid in Gegenwart von Kaliumäthylat (WISLICENUS, MAUTHE, *A.* **436**, 34). — Kp_{19}: 148—150°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1-Äthyl-inden. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine braunrote Färbung.

5. Carbonsäuren $C_{13}H_{14}O_2$.

1. ***6.7.8.9-Tetrahydro-acenaphthen-carbonsäure-(3)*** $C_{13}H_{14}O_2$, Formel I. *B.* Neben überwiegenden Mengen 6.7.8.9-Tetrahydro-acenaphthen-carbonsäure-(5) beim Behandeln von 3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (v. Braun, Kirschbaum, Schuhmann, *B.* **58**, 1162). — Schmilzt unscharf zwischen 170° und 180°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4).

2. ***6.7.8.9-Tetrahydro-acenaphthen-carbonsäure-(5)*** $C_{13}H_{14}O_2$, Formel II. Zur Konstitution vgl. v. Braun, Hahn, Seemann, *B.* **55**, 1690. — *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 206° (v. B., Kirschbaum, Schuhmann, *B.* **58**, 1162). Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4).

I. II. III.

6. Carbonsäuren $C_{14}H_{16}O_2$.

1. ***4-Phenyl-heptadien-(1.6)-carbonsäure-(4), Diallyl-phenyl-essigsäure*** $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\cdot CO_2H$.

Diallyl-phenyl-acetamid $C_{14}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifung des Nitrils (Lumière, Perrin, *C. r.* **188**, 618). — F: 75°. — Pharmakologische Wirkung: L., P.

Diallyl-phenyl-acetonitril, α.α-Diallyl-benzylcyanid $C_{14}H_{15}N = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\cdot CN$. *B.* Neben geringeren Mengen Allyl-phenyl-acetonitril beim Behandeln von Benzylcyanid mit Natriumamid und mit Allylbromid (Ramart, Amagat, *A. ch.* [10] **8**, 272). — Ist nicht näher beschrieben.

2. ***Cyclohexyliden-phenylessigsäure*** $C_{14}H_{16}O_2 = H_2C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Cyclohexyliden-phenylacetonitril $C_{14}H_{15}N = C_6H_{10}:C(C_6H_5)\cdot CN$ (E I 273). F: 28° (McRae, Manske, *Soc.* **1928**, 489). Kp_{25}: 192—193° (Birch, Kon, *Soc.* **123**, 2446); Kp_{12}: 176—178° (McR., M.). $D_4^{21,4}$: 1,0298; $n_D^{21,4}$: 1,5634 (B., K.). — Gibt bei gelindem Erwärmen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol α-[1-Cyan-cyclohexyl]-phenylacetonitril (McR., M.).

3. ***3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen-essigsäure-(1)***, Tetraphthylessigsäure $C_{14}H_{16}O_2$, Formel III. *B.* Durch alkal. Verseifung des Äthylesters (v. Braun, Rath, *B.* **61**, 959). — F: 108°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther und Wasser.

Äthylester $C_{16}H_{20}O_2 = C_{12}H_{13}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hydrierung von 3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthylen-essigsäure-(1)-äthylester in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei ca. 200° (v. Braun, Rath, *B.* **61**, 959). — Dickliche Flüssigkeit. Kp_{14}: 196°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-[β-Oxy-äthyl]-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen (E II **6**, 564).

7. Carbonsäuren $C_{15}H_{18}O_2$.

1. ***1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthren-carbonsäure-(9), Oktanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{18}O_2$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 9-Chloracetyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung (Schroeter, *B.* **57**, 2031). Aus Oktanthren, Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (Sch.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 239—240°. Schwer löslich in Wasser, Methanol, Benzol, Äther und Petroläther.

IV. V.

2. ***4.5.6.12-Tetrahydro-perinaphthindan-essigsäure-(1), 4.5-Trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)-essigsäure***, Hexahydrobenzonaphthylessigsäure $C_{15}H_{18}O_2$, Formel V. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (v. Braun, Rath, *B.* **61**, 961). — Krystalle. F: 93°. Kp_{13}: 220—222°. — Liefert beim Erwärmen mit Thionylchlorid

und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad 1-Oxo-5.6-trimethylen-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen.

Äthylester $C_{17}H_{22}O_2 = C_{13}H_{15}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hydrierung von 7.8.9.10-Tetrahydro-perinaphthinden-essigsäure-(3)-äthylester in Gegenwart von Nickel in Dekalin unter Druck (v. Braun, Rath, *B.* **61**, 961). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{14}: 196°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-[β-Oxy-äthyl]-2.3.4.5.6.12-hexahydro-perinaphthinden (E II **6**, 565).

3. ***β-[3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthenyl-(1)]-propionsäure***, β-Tetraphthylpropionsäure $C_{15}H_{18}O_2$, Formel VI. *B.* Aus dem Nitril durch Verseifung (v. Braun, Rath, *B.* **61**, 959). — Krystalle. F: 97°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther und Wasser.

Chlorid $C_{15}H_{17}OCl = C_{12}H_{13}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmen der Säure mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (v. Braun, Rath, *B.* **61**, 959). — Kp_{14}: 215—220° (unter geringer Zersetzung). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 1-Oxo-4.5-methylen-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren (E II **7**, 343).

Nitril $C_{15}H_{17}N = C_{12}H_{13}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 1-[β-Brom-äthyl]-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen und Kaliumcyanid (v. Braun, Rath, *B.* **61**, 959). — Krystalle von schwachem Geruch. F: 38°. Kp_{16}: 205°.

VI. H_2C——$CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$; H_2C, CH, H_2C, CH_2

VII. $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC$; H_2 C; CH_2; CH; CH_2; CH_2; CH_2

8. Carbonsäuren $C_{16}H_{20}O_2$.

4.5.6.12-Tetrahydro-perinaphthindan-[β-propionsäure]-(1), β-[4.5-Trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-propionsäure, Hexahydrobenzonaphthylpropionsäure $C_{16}H_{20}O_2$, Formel VII. *B.* Aus dem Nitril durch Verseifung mit konz. Salzsäure bei 140° (v. Braun, Rath, *B.* **61**, 962). — F: 118°. Kp_{12}: 238—240°. — Liefert beim Erwärmen mit Thionylchlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 5-Oxo-1.2.3.4.5.8.9.10.11.16-dekahydro-pyren.

Nitril $C_{16}H_{19}N = C_{13}H_{15}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 1-[β-Brom-äthyl]-2.3.4.5.6.12-hexahydro-perinaphthinden und Kaliumcyanid in viel Alkohol (v. Braun, Rath, *B.* **61**, 962). — Kp_{12}: 212° bis 214°.

9. Carbonsäuren $C_{17}H_{22}O_2$.

1.2.2-Trimethyl-3-styryl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Benzyliden-d-campholsäure $C_{17}H_{22}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 $>C(CH_3)\cdot CO_2H$ (E I 274). *B.* Aus dem Lacton der 1.2.2-Trimethyl-3-[β-brom-α-oxy-β-phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) und aus dem Lacton der 3-Oxy-1.2.2-trimethyl-3-[β-brom-β-phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) beim Behandeln mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (Rupe, Sulger, *Helv.* **6**, 439, 441). — Liefert bei längerem Aufbewahren mit Brom das Lacton der 3-Oxy-1.2.2-trimethyl-3-[β-brom-β-phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) (R., S., *Helv.* **6**, 440).

10. Carbonsäuren $C_{18}H_{24}O_2$.

2-[Dekahydronaphthyl-(2)-methyl]-benzoesäure (?), 2-[2-Carboxy-benzyl]-dekalin (?) $C_{18}H_{24}O_2$, Formel VIII.

Methylester, 2-[2-Carbomethoxy-benzyl]-dekalin (?) $C_{19}H_{26}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$(?). *B.* Durch Hydrierung von 2-[Tetralyl-(6)-methyl]-benzoesäure-methylester in

VIII. H_2C, CH_2, CH, CH_2, $CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (?); H_2C, CH_2, CH, CH_2, CH_2

IX. H_3C, CO_2H, H_2C, C, H, C, CH_2, CH_2; H_2C, CH_2, C, CH_3, ·X, ·$CH(CH_3)_2$, X

Gegenwart von Nickel bei 180—200° unter Druck (Schroeter, *B.* **54**, 2246). — Zähflüssiges Öl. Kp_{15}: 222°. — Gibt bei der Verseifung eine sirupöse, beim Aufbewahren teilweise erstarrende Säure.

11. Carbonsäuren $C_{20}H_{28}O_2$.

1.12-Dimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydro-phenanthren-carbonsäure-(1), Dehydroabietinsäure $C_{20}H_{28}O_2$, Formel IX auf S. 447 (X = H). Zur Konstitution vgl. FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* **60** [1938], 163. — *B.* Dehydroabietinsäure bildet sich neben anderen Produkten bei der thermischen Zersetzung von Abietinsäure oder Kolophonium unter verschiedenen Bedingungen (vgl. die S. 427 zitierte Literatur) und läßt sich z. B. aus der beim Erhitzen von Abietinsäure mit Palladiumkohle auf 250° entstehenden „Pyroabietinsäure" isolieren (F., C., *Am. Soc.* **60**, 2633); sie bildet ferner einen Bestandteil der „Pinabietinsäure" aus Tallöl (vgl. S. 424) (HASSELSTROM, MCPHERSON, HOPKINS, *Paper Trade J.* **110**, Nr. 4, S. 41; *C.* **1940** I, 2553). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 173—173,5° (korr.); $[\alpha]_D^{22}$: +62° (Alkohol; c = 2,3) (F., C., *Am. Soc.* **60**, 2634).

6.8-Dinitro-dehydroabietinsäure, Dinitroabietinsäure $C_{20}H_{26}O_6N_2$, Formel IX auf S. 447 ($X = NO_2$). Zur Konstitution vgl. FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* **60** [1938], 165. — *B.* Beim Nitrieren von Dehydroabietinsäure oder Dehydroabietinsäure enthaltenden Gemischen mit rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (F., C., *Am. Soc.* **60**, 167; vgl. JOHANSSON, *Ark. Kemi* **6** [1917], Nr. 19; *C.* **1918** II, 1028; VIRTANEN, *A.* **424**, 205). — Nadeln (aus Aceton). Schmilzt unscharf bei 178—184° (J.), 178—185° (Zers.) (F., C.), 190—193° (V.). $[\alpha]_D^{25}$: +49° (Aceton) (F., C.). Löslich in 20 Tln. siedendem Alkohol sowie in Äther, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff (J.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (J.) oder mit Zinn und Salzsäure in Eisessig (V.) (nicht rein erhaltene) 6.8-Diamino-dehydroabietinsäure (Nadeln; F: ca. 280°). — Ammoniumsalz. Nadeln (V.). — Natriumsalz und Kaliumsalz. Lichtempfindliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther (J.; V.). — Silbersalz $AgC_{20}H_{27}O_2$. Lichtempfindliche Nadeln. F: 220° (J.). Etwas löslich in Alkohol (V.). — Calciumsalz und Bariumsalz. Krystallinisch (V.). — Verbindung mit Naphthalin $C_{20}H_{26}O_6N_2 + C_{10}H_8$. Schmilzt unter Zersetzung bei 110° bis 117° (J.). — Verbindung mit Anthracen $C_{20}H_{26}O_6N_2 + C_{14}H_{10}$. F: 244—246° (J.). — Verbindung mit Phenanthren $C_{20}H_{26}O_6N_2 + C_{14}H_{10}$. F: 235—236° (J.). — Verbindung mit Reten $C_{20}H_{26}O_6N_2 + C_{18}H_{18}$. F: 234—238° (J.).

Methylester $C_{21}H_{28}O_6N_2 = C_{19}H_{25}(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 6.8-Dinitro-dehydroabietinsäure beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in Methanol, beim Behandeln des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat in Alkohol (VIRTANEN, *A.* **424**, 207) und bei der Einw. von Diazomethan in Äther (FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* **60** [1938], 167). — Nadeln (aus Äther). F: 189—189,5° (korr.) (F., C.), 192—193° (LITTMANN, *Am. Soc.* **60**, 1420). $[\alpha]_D^{25}$: +53° (Aceton; p = 1) (F., C.).

Äthylester $C_{22}H_{30}O_6N_2 = C_{19}H_{25}(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6.8-Dinitro-dehydroabietinsäure beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung (JOHANSSON, *Ark. Kemi* **6** [1917], Nr. 19; *C.* **1918** II, 1029) oder beim Behandeln des Silbersalzes mit Äthyljodid (J.; VIRTANEN, *A.* **424**, 207). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156—158° (J.), 160—162° (V.). $[\alpha]_D^{23}$: +42° (Aceton; p = 3) (V.).

12. Carbonsäuren $C_{24}H_{36}O_2$.

Choladiensäuren $C_{24}H_{36}O_2$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

13. Carbonsäuren $C_{29}H_{46}O_2$.

Hedragansäure-methylester $C_{30}H_{48}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Bezeichnung vgl. JACOBS, FLECK, *J. biol. Chem.* **88** [1930], 153; zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. die bei Hederagenin (Syst. Nr. 1117) und bei Hedragonsäure (Syst. Nr. 1297) zitierte Literatur. — *B.* Bei $^1/_2$—1-stdg. Kochen von Hedragonsäure-methylester (Syst. Nr. 1297) mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure in Eisessig (JACOBS, GUSTUS, *J. biol. Chem.* **69**, 649; TSUDA, ICHIKAWA, *B.* **72** [1939], 722); längeres Kochen ist wegen weitergehender Umwandlungen zu vermeiden (J., G.). — Rhomben (aus Aceton). F: 190° bis 191°; $[\alpha]_D^{21}$: +82° (Pyridin; c = 1) (J., G.). Prismen (aus Methanol); F: 183—185° (Ts., I.).

Ein isomerer Methylester $C_{30}H_{48}O_2$ wird bei Ketohedragonsäure-methylester (Syst. Nr. 1320) abgehandelt.

[BAUMANN]

7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{11}H_8O_2$.

1. ***Naphthalin-carbonsäure-(1), Naphthoesäure-(1), α-Naphthoesäure*** $C_{11}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 647; E I 274). *B.* α-Naphthoesäure kann aus 1-Brom-naphthalin, Kaliumcyanid und Kupfer(I)-cyanid (ROSENMUND, STRUCK, *B.* **52** [1919], 1755; Ro., D.R.P. 327049; *C.* **1921** II, 73; *Frdl.* **13**, 270) auch durch Erhitzen in Äthylenglykol-Lösung im offenen Gefäß erhalten werden (LOEVENICH, LOESER, *B.* **60**, 322). Entsteht ferner bei längerem Kochen von 1-Chloracetyl-naphthalin mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, *B.* **62**, 655). Beim Erhitzen von α-Naphthonitril mit 100%iger Phosphorsäure auf 170—175° (BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 603). — Zur Darstellung aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd (H 647; E I 274) vgl. noch RAIFORD, GREIDER, *Am. Soc.* **46**, 432; BLICKE, *Am. Soc.* **49**, 2846; WHITMORE, FOX, *Am. Soc.* **51**, 3364; GILMAN, ST. JOHN, SCHULZE, *Org. Synth.* Coll. Vol. II [1943], 425. Vgl. a. Darstellung des Nitrils, S. 450. — Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösung in Hexan: DE LASZLO, *Pr. roy. Soc.* [A] **111**, 368; *C.* **1926** II, 536. Schmelzdiagramm des binären Systems mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (Eutektikum bei ca. 110° und ca. 60 Gew.-% α-Naphthoesäure): PFEIFFER, *A.* **440**, 283, 288. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig α-Naphthoesäure zeigen bei Ultraviolett-Bestrahlung blaue Fluorescenz und gelbgrünes Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). Einfluß auf die Inversion der Saccharose: WATERMAN, GROOT, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 682; *C.* **1921** I, 131.

Geschwindigkeit der Oxydation von α-Naphthoesäure durch Permanganat in verd. Natronlauge bei etwa 18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 658; *C.* **1931** II, 428. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig wurden bei der Einw. von 2 Atomen Wasserstoff 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) und 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(1), bei der Aufnahme von 4 Atomen 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(1) und eine wahrscheinlich nicht einheitliche Tetrahydronaphthoesäure vom Schmelzpunkt 134—135°, bei vollständiger Hydrierung Dekahydro-α-naphthoesäure erhalten (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **25**, 421; *C.* **1928** I, 1185). Gibt bei der Einw. von Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Wasser α-Naphthil und α-Naphthoin (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **50**, 2767). Liefert bei längerem Kochen mit Quecksilber(II)-acetat in verdünnter essigsaurer Lösung neben anderen Produkten (durch Überführung in entsprechende Halogennaphthoesäuren nachgewiesene) 5-Hydroxymercuri-naphthoesäure-(1) und 8-Hydroxymercuri-naphthoesäure-(1) (WHITMORE, FOX, *Am. Soc.* **51**, 3365). Geschwindigkeit der Veresterung durch wasserfreies und wasserhaltiges Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25° oder ohne Katalysator bei 183°: KAILAN, KRAKAUER, *M.* **49**, 365, 381. — Pharmakologische Wirkung: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 410. — Mikrochemischer Nachweis durch Krystallisation der Säure und des Thallium(I)-salzes: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 397.

$NH_4C_{11}H_7O_2$. Entwickelt mit Methylmagnesiumjodid in Pyridin 2 Mol Methan (KUHN, MACHEMER, *B.* **61**, 126). — $AgC_{11}H_7O_2$. Löslichkeit bei 25° in Wasser: 0,0060, in Alkohol: 0,0016 Mol/l (LARSSON, *Svensk kem. Tidskr.* **39**, 122; *Chem. Abstr.* **22** [1928], 1886). — $UO_2(C_{11}H_7O_2)_2 + 3H_2O$. Gelb, krystallinisch. Zersetzt sich, langsam erhitzt, bei 200° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 242, 272). Löslich in Aceton, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther.

α-Naphthoesäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 648; E I 274). Kp: 310—311°; $D_4^{14,7}$: 1,1270 (v. AUWERS, FRÜHLING, *A.* **422**, 196, 200). $n_\alpha^{14,7}$: 1,5891; $n_D^{14,7}$: 1,5966; $n_\beta^{14,7}$: 1,6177; $n_\gamma^{14,7}$: 1,6377 (v. AU., F.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ein Gemisch aus 1-Methyl-5.6(oder 7.8)-dihydro-naphthalin und 1-Methyl-5.8-dihydro-naphthalin (E II 5, 461, Z. 30 v. o.) (DE POMMEREAU, *C. r.* **172**, 1503; *Bl.* [4] **31**, 695; vgl. VESELÝ, KAPP, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **3**, 449; *C.* **1931** II, 3474). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid bei Gegenwart von Magnesium in Äther in Stickstoffatmosphäre bei 50° viel Diphenyl-α-naphthyl-carbinol, etwas α.α'-Diphenyl-α.α'-di-α-naphthyl-äthylenglykol und wenig Diphenyl (HATT, *Soc.* **1929**, 1627).

α-Naphthoesäure-l-menthylester $C_{21}H_{26}O_2 = C_{10}H_7\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ (H 648). $[M]_D^{20}$: —247° (Alkohol; c = 9), —273° (Benzol; c = 5), —222° (Chloroform; c = 5); Rotationsdispersion in Benzol und Chloroform: BRETSCHER, RULE, SPENCE, *Soc.* **1928**, 1503; R., SP., BR., *Soc.* **1929**, 2523.

α-Naphthoesäure-phenylester $C_{17}H_{12}O_2 = C_{10}H_7\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphthoylchlorid und Phenol in verd. Natronlauge (BLICKE, *Am. Soc.* **47**, 238). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98° bis 99°. — Liefert beim Schütteln mit Natrium in Äther + Benzol unter Luftabschluß und Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser α-Naphthoesäure, Phenol und andere Produkte.

α-Naphthoesäure-anhydrid $C_{22}H_{14}O_3 = (C_{10}H_7\cdot CO)_2O$ (H 648). *B.* Beim Behandeln von α-Naphthoylchlorid mit wasserfreiem Natriumcarbonat und Pyridin bei Gegenwart von wenig Wasser (BLICKE, *Am. Soc.* **49**, 2848). — F: 145—146°.

α(oder β)-Naphthoesäureester des inakt. 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{18}H_{23}O_2N = C_{10}H_7\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ s. S. 454.

α-Naphthoesäure-chlorid, α-Naphthoylchlorid $C_{11}H_7OCl = C_{10}H_7\cdot COCl$ (H 648; E I 275). F: 22° (SHOESMITH, GUTHRIE, *Soc.* **1928**, 2332). Kp: 297°; Kp_{23}: 187° (RAIFORD, GREIDER, *Am. Soc.* **46**, 432). Bei der Destillation bildet sich ein teerartiger Rückstand (R., GR.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Xylol α-Naphthaldehyd; wird kein Lösungsmittel angewandt, so entsteht hauptsächlich Naphthalin (SH., GU.). Bei der Umsetzung mit 1.2-Dinatrium-1.1.2.2-tetraphenyl-äthan (Syst. Nr. 2357) in Äther erhält man α-Naphthil und Tetraphenyläthylen (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 20).

α-Naphthoesäure-amid, α-Naphthamid $C_{11}H_9ON = C_{10}H_7\cdot CO\cdot NH_2$ (H 648; E I 275). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Bleikathode bei 48° und hoher Stromdichte [α-Naphthyl-methyl]-amin (Syst. Nr. 1733) (KINDLER, *Ar.* **1927**, 402). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und wäßrig-alkoholischer Salzsäure α-Naphthyl-carbinol (WEST, *Am. Soc.* **42**, 1663).

α-Naphthoesäure-nitril, α-Naphthonitril, α-Naphthylcyanid, 1-Cyan-naphthalin $C_{11}H_7N = C_{10}H_7\cdot CN$ (H 649; E I 275). *B.* Entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute beim Erwärmen von α-Naphthamid mit PCl_5 (BLICKE, *Am. Soc.* **49**, 2848). — Darstellung durch Erhitzen von 1-Brom-naphthalin mit Kupfer(I)-cyanid und Pyridin auf 215—225°: NEWMAN, *Org. Synth.* **21** [1941], 89; vgl. N., *Am. Soc.* **59** [1937], 2472; durch Destillation von Natrium-α-naphthalinsulfonat mit Alkalicyaniden (H 647 bei α-Naphthoesäure): WEST, *Am. Soc.* **42**, 1661; RUPE, BECHERER, *Helv.* **6**, 882; WHITMORE, FOX, *Am. Soc.* **51**, 3364; durch Umsetzung von α-Naphthalindiazoniumchlorid mit Kaliumkupfer(I)-cyanid (H 647 bei α-Naphthoesäure): CLARKE, READ, *Am. Soc.* **46**, 1002; PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 175. — F: 37° (PF., E., A.), 37—38° (WEST), 38° (DE LASZLO, *Pr. roy. Soc.* [A] **111**, 367; *C.* **1926** II, 536). Kp_{12}: 148° bis 149° (RU., B.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1326,3 kcal/Mol (aus den Messungen von LEMOULT, *C. r.* **148**, 1604 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösung in Hexan: DE L. Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2004.

Liefert beim Behandeln mit Zinn(II)-chlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser α-Naphthaldehyd (STEPHEN, *Soc.* **127**, 1877). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Wasser + Alkohol + Essigester bildet sich α-Naphthaldehyd neben [α-Naphthyl-methyl]-amin, Bis-[α-naphthyl-methyl]-amin und braunen Harzen (RUPE, BECHERER, *Helv.* **6**, 882; R., D.R.P. 429042; *Frdl.* **15**, 328); bei Anwendung größerer Mengen Lösungsmittel wird α-Naphthaldehyd weiter zu α-Naphthyl-carbinol reduziert (R., B.). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin oder Dekalin bei ca. 190° und 20 Atm. erhält man [α-Naphthyl-methyl]-amin und etwas Bis-[α-naphthyl-methyl]-amin (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1996). Liefert beim Erhitzen mit 100%iger Phosphorsäure auf 170—175° α-Naphthoesäure (BERGER, OLIVIER, *R.* **46**, 603). Beim Kochen mit Methanol oder Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff tritt keine Veresterung ein (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 175).

$2C_{11}H_7N + BeCl_2$. Blaßgelbe Krystalle. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol und Benzin; löst sich in Wasser unter Zersetzung (FRICKE, RODE, *Z. anorg. Ch.* **152**, 354).

α-Naphthoesäure-amidin, α-Naphthamidin $C_{11}H_{10}N_2 = C_{10}H_7\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-α-Naphthyl-1.2.4-oxdiazolon-(5) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, *G.* **53**, 823). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 154°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin, schwer in Äther, löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Chloroform. — Hydrojodid $C_{11}H_{10}N_2 + HI$. — Pikrat $C_{11}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 223° (Zers.).

5-Chlor-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Cl$, Formel I (H 651). *B.* Neben 8-Chlor-naphthoesäure-(1) beim Kochen von α-Naphthoesäure mit Quecksilber(II)-acetat in verdünnter essigsaurer Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Chlor in Eisessig, zuletzt bei Siedetemperatur (WHITMORE, FOX, *Am. Soc.* **51**, 3366). — F: 241—242°.

8-Chlor-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Cl$, Formel II (H 651; E I 276). *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner beim Behandeln von Anhydro-[8-hydroxymercuri-naphthoesäure-(1)] (Syst. Nr. 2354) mit Chlor (WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 3366). Beim Schmelzen des l-Menthylesters mit Kaliumhydroxyd bei 180° (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* **1929**, 2522). — F: 171—171,5° (WH., F.), 168° (R., SP., B.).

l-Menthylester $C_{21}H_{25}O_2Cl = C_{10}H_6Cl\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 8-Nitro-naphthoesäure-(1) in Benzol unter Kühlung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit l-Menthol auf 60° (Rule, Spence, Bretscher, *Soc.* **1929**, 2521). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131,5°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und warmem Alkohol. $[M]_D^{20}$: —140,5° (Benzol; c = 5), —152° (Chloroform; c = 4,4); $[M]_{670,8}^{20}$: —98,2° (Benzol), —105° (Chloroform).

4-Brom-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Br$, Formel III. *B.* Beim Kochen des Nitrils mit einer Mischung gleicher Teile konz. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser (Gomberg, Blicke, *Am. Soc.* **45**, 1773). Beim Kochen von 4-Brom-1-methyl-naphthalin mit verd. Salpetersäure (Mayer, Sieglitz, *B.* **55**, 1841). — Nadeln (aus Eisessig). F: 217—220° (G., B.), 212° (M., S.). Löslich in Alkohol und Eisessig (G., B.).

I. II. III. IV. V. VI.

Methylester $C_{12}H_9O_2Br = C_{10}H_6Br\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Eisessig). F: 42°; Kp_{15}: 195° bis 200° (Mayer, Sieglitz, *B.* **55**, 1841).

Äthylester $C_{13}H_{11}O_2Br = C_{10}H_6Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 42—43° (Gomberg, Blicke, *Am. Soc.* **45**, 1773). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Nitril, 4-Brom-1-cyan-naphthalin $C_{11}H_6NBr = C_{10}H_6Br\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von 4-Brom-naphthalin-diazoniumchlorid-(1) mit Kaliumkupfer(I)-cyanid in Wasser bei 80° (Gomberg, Blicke, *Am. Soc.* **45**, 1773). — F: 102—103°. Löslich in Benzol und warmem Alkohol.

5-Brom-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Br$, Formel IV (H 652). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von α-Naphthoesäure mit Quecksilber(II)-acetat in verdünnter essigsaurer Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Brom und Natriumbromid in siedendem Eisessig (Whitmore, Fox, *Am. Soc.* **51**, 3365). — F: 262° (Shoesmith, Rubli, *Soc.* **1927**, 3103), 248° bis 250° (Wh., F.).

Chlorid $C_{11}H_6OClBr = C_{10}H_6Br\cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf 5-Brom-naphthoesäure-(1) auf dem Wasserbad (Raiford, Lankelma, *Am. Soc.* **47**, 1119; Shoesmith, Rubli, *Soc.* **1927**, 3103). — Blättchen (aus Ligroin). F: 84° (Rai., L.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Xylol 5-Brom-naphthaldehyd-(1) (Sh., Ru.).

Nitril, 5-Brom-1-cyan-naphthalin $C_{11}H_6NBr = C_{10}H_6Br\cdot CN$ (H 652). Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel in Essigester + Alkohol + Wasser 5-Brom-naphthaldehyd-(1), [5-Brom-naphthyl-(1)-methyl]-amin und Bis-[5-brom-naphthyl-(1)-methyl]-amin (Rupe, Metzger, *Helv.* 8, 843).

8-Brom-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Br$, Formel V. *B.* Beim Behandeln von Anhydro-[8-hydroxymercuri-naphthoesäure-(1)] (Syst. Nr. 2354) mit Brom (Whitmore, Fox, *Am. Soc.* **51**, 3366). — F: 176—179°.

x-Brom-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Br = C_{10}H_6Br\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von x-Brom-1-methyl-naphthalin (E II 5, 462) mit Chromessigsäure (Mayer, Sieglitz, *B.* **55**, 1843). — Spieße (aus verd. Essigsäure). F: 215—216°.

3-Nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_4N$, Formel VI. *B.* Beim Behandeln von Anhydro-[3-nitro-8-hydroxymercuri-naphthoesäure-(1)] (Syst. Nr. 2354) mit Salzsäure (Leuck, Perkins, Whitmore, *Am. Soc.* **51**, 1833). — Krystalle (aus Alkohol). F: 270,5—271,5°.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-naphthoesäure-(1) durch Einw. von Thionylchlorid und von absol. Alkohol (Leuck, Perkins, Whitmore, *Am. Soc.* **51**, 1834). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Essigester). F: 87,5—88,5°. — Reagiert nicht mit Ammoniak.

Amid $C_{11}H_8O_3N_2 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-naphthoesäure-(1) durch Einw. von Thionylchlorid und von Ammoniak (Leuck, Perkins, Whitmore, *Am. Soc.* **51**, 1834). — Krystalle (aus Alkohol). F: 280—280,8°. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Aceton, Benzol und Xylol, unlöslich in Wasser.

4-Nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_4N$, Formel VII auf S. 452 (H 652; E I 276). *B.* Beim Behandeln von Anhydro-[4-nitro-8-hydroxymercuri-naphthoesäure-(1)] (Syst. Nr. 2354) mit Salzsäure (Leuck, Perkins, Whitmore, *Am. Soc.* **51**, 1835). — F: 226° (Rule, Spence, Bretscher, *Soc.* **1929**, 2520), 225—226° (L., P., Wh.).

Methylester $C_{12}H_9O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 107,5—108,5° (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1835).

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 652). F: 57—58° (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1835).

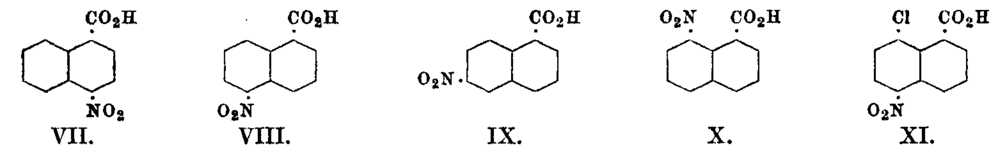
l-Menthylester $C_{21}H_{25}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 4-Nitro-naphthoesäure-(1) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Thionylchlorid und l-Menthol (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* **1929**, 2520). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63—63,5°. $[M]_{670,8}^{20}$: —212°; $[M]_D^{20}$: —246° (Benzol; c = 1,7)

5-Nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_4N$, Formel VIII (H 652). — Brucinsalz s. bei Brucin, Syst. Nr. 4578.

l-Menthylester $C_{21}H_{25}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Krystalle (aus Petroläther). F: 102,5° (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* **1929**, 2521). $[M]_{670,8}^{20}$: —197° (Benzol; c = 5), —183° (Chloroform; c = 5); $[M]_D^{20}$: —259° (Benzol), —240° (Chloroform). Ist triboluminescent. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol.

Amid $C_{11}H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Nitro-naphthoesäure-(1) durch Einw. von Thionylchlorid und von Ammoniak (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1835). — Krystalle (aus Benzol). F: 235—236°.

Nitril, 5-Nitro-1-cyan-naphthalin $C_{11}H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$ (H 653). *B.* Aus diazotiertem 5-Nitro-1-amino-naphthalin und Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (SCHOLL, *M.* **42**, 408). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205° (SCH.). Sublimierbar (SCH.). — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel in Essigester + Alkohol + Wasser 5-Amino-naphthoesäure-(1)-nitril (RUPE, METZGER, *Helv.* 8, 840).



6-Nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_4N$, Formel IX. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von Anhydro-[6-nitro-8-hydroxymercuri-naphthoesäure-(1)] (Syst. Nr. 2354) mit Salzsäure; Reinigung über den Äthylester (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1834). — Krystalle (aus Toluol oder durch Sublimation). F: 227—227,5°.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 111,5—112° (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1834).

Amid $C_{11}H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. Cremefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 216,5° (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1835).

8-Nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_4N$, Formel X (H 653). F: 217° (korr.) (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* **1929**, 2520). — Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid in kaltem Benzol und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit l-Menthol bei 60° 8-Chlor-naphthoesäure-(1)-l-menthylester. — Brucinsalz s. bei Brucin, Syst. Nr. 4578.

l-Menthylester $C_{21}H_{25}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von 8-Nitro-naphthoesäure-(1) und l-Menthol bei 140° (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* **1929**, 2521). — Krystalle (aus Petroläther). F: 122—123°. $[M]_D$: —504° (Schwefelkohlenstoff; c = 1,6), —672° (Benzol; c = 1,7), —333° (Chloroform; c = 1,7).

8-Chlor-5-nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_6O_4NCl$, Formel XI. Diese Konstitution kommt der H 654 beschriebenen 8-Chlor-x-nitro-naphthoesäure-(1) von EKSTRAND (*J. pr.* [2] **38** [1888], 253) zu (RULE, PURSELL, BROWN, *Soc.* **1934**, 169).

Thio-α-naphthoesäure-amid, Thio-α-naphthamid $C_{11}H_9NS = C_{10}H_7 \cdot CS \cdot NH_2$ (H 655). Liefert mit Dischwefeldichlorid in Äther unter Kühlung α-Naphthimino-iso-α-thionaphthamid (s. u.) und 3.4-Di-α-naphthyl-1.2.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4502) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 152; *C.* **1925** II, 2206). — $2C_{11}H_9NS + HgCl_2$. F: 184° (Zers.) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 301; *C.* **1928** I, 1765).

N-[Thio-α-naphthoyl]-α-naphthamidin, α-Naphthimino-iso-α-thionaphthamid $C_{22}H_{16}N_2S = C_{10}H_7 \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Thio-α-naphthoesäure-amid und Dischwefeldichlorid in Äther unter starker Kühlung, neben 3.4-Di-α-naphthyl-1.2.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4502) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 152; *C.* **1925** II, 2206). — Rotes Harz. Leicht löslich außer in Petroläther; löslich in Säuren und Alkalien. — Liefert

bei der Oxydation mit 0,1 n-Jodlösung 3.4-Di-α-naphthyl-1.2.4-thiodiazol. — Hydrochlorid. Orangegelb, hygroskopisch. Zersetzlich.

Bis-[thio-α-naphthoyl]-disulfid $C_{22}H_{14}S_4 = [C_{10}H_7 \cdot CS \cdot S—]_2$ (H 655). Wirkung als Vulkanisationsbeschleuniger: WHITBY, SIMMONS, *Ind. eng. Chem.* **17**, 933; *C.* **1926** I, 3434.

2. ***Naphthalin-carbonsäure-(2), Naphthoesäure-(2), β-Naphthoesäure*** $C_{11}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel (H 656; E I 276). *B.* Bei längerem Kochen von 2-Chloracetyl-naphthalin mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, *B.* **62**, 655). Beim Leiten von β-Naphthonitril und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° (MAILHE, *C. r.* **171**, 247; *Bl.* [4] **27**, 755). In geringer Menge beim Kochen von 2-Brom-naphthalin mit Kaliumcyanid, Kupfer(I)-cyanid und etwas Kupferpulver in wäßr. Glykol (LOEVENICH, LOESER, *B.* **60**, 325) oder beim Erhitzen von 2-Brom-naphthalin mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam und Verseifen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (L., L.). In ca. 60%iger Ausbeute bei der Einw. von Kohlendioxyd auf β-Naphthylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (GILMAN, ST. JOHN, *R.* **48**, 744). — Darstellung durch Oxydation von Methyl-β-naphthyl-keton mit Natriumhypochlorit-Lösung: NEWMAN, HOLMES, *Org. Synth.* **17** [1937], 65; Coll. Vol. II [1943], 428; vgl. FIESER, N., HO., *Am. Soc.* **58** [1936], 1055. Zur Darstellung aus dem Nitril kocht man am besten 6—8 Stdn. mit 20—30%iger Kalilauge (COLVER, NOYES, *Am. Soc.* **43**, 902).

Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösung in Hexan: DE LASZLO, *Pr. roy. Soc.* [A] **111**, 368; *C.* **1926** II, 536. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig β-Naphthoesäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung gelbgrünes Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). Einfluß auf die Zersetzung von Glucose durch Alkalien: WATERMAN, GROOT, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 683; *C.* **1921** I, 131. — Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in verd. Natronlauge bei ca. 18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 658; *C.* **1931** II, 428. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig je nach den Bedingungen zwei x-Dihydro-β-naphthoesäuren (F: 140—141° und 132—133°) (S. 443) (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* **26**, 423; *C.* **1929** I, 2049), ar. Tetrahydro-β-naphthoesäure (L., CH.) oder eine bei 76—79° schmelzende, sterisch wahrscheinlich nicht einheitliche Dekahydro-β-naphthoesäure (vgl. S. 48, Z. 4 v. u.) (RANEDO, L., *An. Soc. españ.* **25**, 433; *C.* **1928** I, 1185). Gibt bei der Einw. von Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser β-Naphthil und nicht näher beschriebenes β-Naphthoin (vgl. E II 8, 257) (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **50**, 2767). Bei der Bromierung (vgl. H 656) entsteht 5-Brom-naphthoesäure-(2) (GOLDSTEIN, MATTHEY, *Helv.* **21** [1938], 62). β-Naphthoesäure gibt bei der Nitrierung mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,42) bei 60—80° 5-Nitro-naphthoesäure-(2), 8-Nitro-naphthoesäure-(2) und Spuren von 1-Nitro-naphthoesäure-(2); die von EKSTRAND (*J. pr.* [2] **42**, 273; **43**, 409) beschriebenen x-Nitro-β-naphthoesäuren konnten nicht wieder erhalten werden (HARRISON, ROYLE, *Soc.* **1926**, 84). Nach DHAR (*Soc.* **117**, 1004) entstehen bei der Einw. von überschüssiger Salpeterschwefelsäure x-Trinitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 215° (Zers.) und geringe Mengen einer x-Trinitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 220°. Geschwindigkeit der Veresterung durch wasserfreies und wasserhaltiges Glycerin in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25° oder ohne Katalysator bei 183°: KAILAN, KRAKAUER, *M.* **49**, 371, 381. — Pharmakologische Wirkung: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 410. — Mikrochemischer Nachweis durch Krystallisation der Säure und des Thallium(I)-salzes: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 397.

$UO_2(C_{11}H_7O_2)_2 + H_2O$. Gelb, krystallinisch. Verändert sich wenig beim Erhitzen bis 300° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 242, 273). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton.

β-Naphthoesäure-methylester $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 657; E I 277). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von β-Naphthonitril in siedendem Methanol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 175).

β-Naphthoesäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 657; E I 277). *B.* Analog dem Methylester (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 176). — F: 26°; Kp: 315—316° (v. AUWERS, FRÜHLING, *A.* **422**, 196, 200). $D_4^{22,7}$: 1,1143; $n_\alpha^{22,7}$: 1,5876; $n_D^{22,7}$: 1,5951; $n_\beta^{22,7}$: 1,6165; $n_\gamma^{22,7}$: 1,6354 (v. AU., F.). Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Chinolin: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 206.

β-Naphthoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{17}H_{21}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Protolytische Dissoziationskonstante k_W/k_b bei 25° (aus dem p_H wäßr. Lösungen des Hydrochlorids): $2,99 \times 10^{-8}$ (FENWICK, GILMAN, *J. biol. Chem.* **84**, 617, 624).

α (oder β) - **Naphthoesäureester des inakt. 1 - Dimethylamino - 2 - methyl - butanols - (2)** $C_{18}H_{23}O_2N$ = $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. Etwas hygroskopische Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Löslich in Wasser und Alkohol (CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* 18, 193; *C.* 1921 III, 796). Pharmakologische Wirkung: C., R. — Chloroaurat. F: 109—110°.

β-Naphthoesäure-chlorid, β-Naphthoylchlorid $C_{11}H_7OCl = C_{10}H_7 \cdot COCl$ (H 657). *B.* Aus β-Naphthoesäure und Thionylchlorid (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* 176, 214).

β-Naphthoesäure-amid, β-Naphthamid $C_{11}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 657; E I 277). F: 197° (CLEMO, SPENCE, *Soc.* 1928, 2818).

β-Naphthoyl-dl-leucyl-glycin $C_{19}H_{22}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin in Sodalösung und β-Naphthoylchlorid in Äther (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* 176, 214). — Stäbchen (aus Wasser). F: 193—194°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, löslich in Essigester, sehr schwer löslich in Chloroform und Wasser, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., M., *H.* 176, 211.

β-Naphthoesäure-nitril, β-Naphthonitril, β-Naphthylcyanid, 2-Cyan-naphthalin $C_{11}H_7N = C_{10}H_7 \cdot CN$ (H 659; E I 277). Darstellung durch Destillation von β-naphthalinsulfonsaurem Natrium mit Cyaniden (H 656; E I 276 bei β-Naphthoesäure): COLVER, NOYES, *Am. Soc.* 43, 901; RUPE, BECHERER, *Helv.* 6, 882; durch Umsetzung von β-Naphthalindiazoniumchlorid mit Kaliumkupfer(I)-cyanid (H 656): PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 175. — F: 68° (GOMBERG, SULLIVAN, *Am. Soc.* 44, 1814), 66° (PF., E., A.; MAILHE, *Bl.* [4] 27, 755). Kp_{12}: 156—158° (R., B.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1320,4 kcal/Mol (aus den Angaben von LEMOULT, *C. r.* 148, 1604 neu berechnet) (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* 22, 397). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösung in Hexan: DE LASZLO, *Pr. roy. Soc.* [A] 111, 367; *C.* 1926 II, 536. Die von O. FISCHER (*C.* 1908 II, 1406) beobachtete Kathodenluminescenz ist auf Verunreinigung durch Anthracen zurückzuführen (MARSH, *Soc.* 1927, 130). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2004.

Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in verd. Alkohol + Essigester Bis-[β-naphthyl-methyl]-amin, [β-Naphthyl-methylen]-[β-naphthyl-methyl]-amin und sehr wenig β-Naphthaldehyd (RUPE, BECHERER, *Helv.* 6, 888; R., D.R.P. 429042; *Frdl.* 15, 328). Bei Anwendung größerer Mengen Lösungsmittel entsteht außerdem β-Naphthyl-carbinol, aber kein β-Naphthaldehyd (R., B.). Die Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin oder Dekalin bei ca. 190° und 20 Atm. ergibt [β-Naphthyl-methyl]-amin und wenig Bis-[β-naphthyl-methyl]-amin (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* 56, 1997). Beim Leiten von β-Naphthonitril und Wasserdampf über Thoriumoxyd bei 420° entsteht β-Naphthoesäure (MAILHE, *C. r.* 171, 247; *Bl.* [4] 27, 755). β-Naphthonitril gibt beim Erwärmen mit wasserfreiem Hydrazin auf dem Wasserbad 3.6-Di-β-naphthyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. Nr. 4032) (E. MÜLLER, HERRDEGEN, *J. pr.* [2] 102, 146). Liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende methylalkoholische oder äthylalkoholische Lösungen die entsprechenden Ester (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 175). Gibt bei 8-stdg. Kochen mit 2-Amino-phenol 2-β-Naphthyl-benzoxazol (Syst. Nr. 4202) (SKRAUP, MOSER, *B.* 55, 1097).

β-Naphthoesäure-amidin, β-Naphthamidin $C_{11}H_{10}N_2 = C_{10}H_7 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ (H 659). *B.* Durch Reduktion von 3-β-Naphthyl-1.2.4-oxdiazolon-(5) (Syst. Nr. 4551) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (PONZIO, ZANARDI-LAMBERTI, *G.* 53, 824). — Das Hydrochlorid gibt mit Äthoxymethylen-acetylaceton in siedender Natriumäthylat-Lösung geringe Mengen 4-Methyl-2-β-naphthyl-5-acetyl-pyrimidin (Syst. Nr. 3573) (MITTER, PALIT, *J. indian chem. Soc.* 2, 67; *C.* 1926 I, 118). Bei der analogen Umsetzung mit Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester erhält man 4-Oxo-2-β-naphthyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 3696) (M., PA.). — Hydrojodid $C_{11}H_{10}N_2 + HI$ (Po., Z.-L.). — Pikrat $C_{11}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 240° (Zers.) (Po., Z.-L.).

β-Naphthoesäure-hydrazid, β-Naphthoylhydrazin $C_{11}H_{10}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 660). Gibt bei der Einw. von 2 Mol Kaliumeisen(III)-cyanid und 6 Mol wäßrig-alkoholischem Ammoniak β-Naphthaldehyd und β-Naphthaldehyd-β-naphthoylhydrazon (KALB, GROSS, *B.* 59, 737).

β-Naphthaldehyd-β-naphthoylhydrazon $C_{22}H_{16}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_{10}H_7$ (H 660). *B.* s. im vorangehenden Artikel.

1-Chlor-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{12}H_9O_2Cl$, Formel I. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-naphthoesäure-(2)-chlorid mit absol. Methanol (KUHN, ALBRECHT, *A.* 465, 284). — Krystalle (aus Petroläther + Aceton in der Kälte). F: 44—48°. $Kp_{ca. 11}$: 186,5—189°. — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver und wenig Jod auf 290° und Kochen des Reaktionsprodukts mit 20%iger methylalkoholischer Kalilauge Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2').

1-Chlor-naphthoesäure-(2)-chlorid $C_{11}H_6OCl_2 = C_{10}H_6Cl \cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) mit PCl_5 auf 210° (STROHBACH, *B.* **34** [1901], 4161; KUHN, ALBRECHT, *A.* **465**, 284). — Nicht rein erhalten. Nadeln (aus Äther). Sintert bei 48°, schmilzt bei 59—60,5°, nach dem Schmelzen und Wiedererstarren bei 64—65° (ST.). Kp_{160}: 226° (ST.); Kp_{11}: 199—200° (K., A.).

3-Chlor-naphthoesäure-(2)-l-menthylester $C_{21}H_{25}O_2Cl$, Formel II. *B.* Aus 3-Chlor-naphthoesäure-(2)-chlorid (H 662) und l-Menthol in Gegenwart von Pyridin (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* **1929**, 2522). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96,5° (korr.). $[M]_D^{20}$: —237° (Benzol; c = 4), —191° (Chloroform; c = 4). Rotationsdispersion in Benzol und Chloroform: R., SP., BR. Ist triboluminescent. Leicht löslich in Petroläther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Methanol und Alkohol.

I. (Cl; $\cdot CO_2 \cdot CH_3$) II. ($\cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$; $\cdot Cl$) III. (Br; $\cdot CO_2H$) IV. ($\cdot CO_2H$; Br)

1-Brom-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_2Br$, Formel III. *B.* Durch Oxydation von 1-Brom-naphthaldehyd-(2) (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1859). — Nadeln (aus Eisessig). F: 186°.

5-Brom-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_2Br$, Formel IV. Diese Konstitution kommt der H 663 als x-Brom-naphthoesäure-(2) beschriebenen Verbindung zu (GOLDSTEIN, MATTHEY, *Helv.* **21** [1938], 62).

Nitril, 5-Brom-2-cyan-naphthalin $C_{11}H_6NBr = C_{10}H_6Br \cdot CN$ (H 663). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester, Alkohol und wenig Wasser 5-Brom-naphthaldehyd-(2), [5-Brom-naphthyl-(2)-methyl]-amin und sehr geringe Mengen Bis-[5-brom-naphthyl-(2)-methyl]-amin (?) (RUPE, METZGER, *Helv.* 8, 845).

1-Nitro-naphthoesäure-(2)-nitril, 1-Nitro-2-cyan-naphthalin $C_{11}H_6O_2N_2$, Formel V (H 663). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester + Alkohol + Wasser 1-Amino-naphthoesäure-(2)-nitril (Syst. Nr. 1907) (RUPE, METZGER, *Helv.* 8, 842).

5-Nitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_4N$, Formel VI (H 663). Zur Bildung bei der Nitrierung von β-Naphthoesäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **42**, 273) vgl. noch HARRISON, ROYLE, *Soc.* **1926**, 85. — F: 291°.

Nitril, 5-Nitro-2-cyan-naphthalin $C_{11}H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$ (H 664). Reagiert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel analog 1-Nitro-naphthoesäure-(2)-nitril (RUPE, METZGER, *Helv.* 8, 841).

V. (NO_2; $\cdot CN$) VI. ($\cdot CO_2H$; O_2N) VII. ($\cdot CO_2H$; $O_2N\cdot$) VIII. ($O_2N\cdot$; $\cdot CO_2H$) IX. (NO_2; $\cdot CO_2H$)

6-Nitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_4N$, Formel VII. *B.* Durch Behandlung von diazotierter 6-Amino-naphthoesäure-(2) mit Natriumnitrit-Lösung und Kupferpulver (HARRISON, ROYLE, *Soc.* **1926**, 89). — Blaßgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 310°.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Braungelbe Tafeln (aus Äthylacetat), Nadeln (aus Alkohol). F: 177° (HARRISON, ROYLE, *Soc.* **1926**, 89).

7-Nitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_4N$, Formel VIII. *B.* Analog 6-Nitro-naphthoesäure-(2) (HARRISON, ROYLE, *Soc.* **1926**, 89). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 262°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in anderen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Rosa Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (HARRISON, ROYLE, *Soc.* **1926**, 89).

8-Nitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_4N$, Formel IX (H 664). Zur Bildung bei der Nitrierung von β-Naphthoesäure (H 664) vgl. noch HARRISON, ROYLE, *Soc.* **1926**, 85. — F: 295°.

x-Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 272° $C_{11}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ (H 665). Entsteht entgegen den Angaben von EKSTRAND (*B.* 18, 1205; *J. pr.* [2] **43**, 409) nicht bei der Nitrierung von β-Naphthoesäure (HARRISON, ROYLE, *Soc.* **1926**, 85).

x-Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 285° $C_{11}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ (H 665). Entsteht entgegen den Angaben von EKSTRAND (*J. pr.* [2] **42**, 304) nicht bei der Nitrierung von β-Naphthoesäure (HARRISON, ROYLE, *Soc.* **1926**, 85).

Äthylester einer nicht isolierten x-Nitro-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 665). Konnte nicht wieder erhalten werden; das Präparat von EKSTRAND (*J. pr.* [2] 48, 410) ist wahrscheinlich nicht identisch mit 7-Nitro-naphthoesäure-(2)-äthylester (HARRISON, ROYLE, *Soc.* **1926**, 85).

x-Trinitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_5O_8N_3 = (O_2N)_3C_{10}H_4\cdot CO_2H$. x-Trinitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt 215° (Zers.) und vom Schmelzpunkt 220° s. S. 453 im Artikel β-Naphthoesäure.

Thio-β-naphthoesäure $C_{11}H_8OS = C_{10}H_7\cdot CS\cdot OH$ bzw. $C_{10}H_7\cdot CO\cdot SH$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit kalter alkoholischer Kalilauge (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 76; *C.* **1927** I, 1301). — Tiefgelb, fest.

Thio-β-naphthoesäure-O-äthylester $C_{13}H_{12}OS = C_{10}H_7\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf β-Naphthiminoäthyläther (H 658) in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 237; *C.* **1926** II, 1273). — Gelb, fest. Kp_{30}: 188—194°.

Thio-β-naphthoesäure-amid, Thio-β-naphthamid $C_{11}H_9NS = C_{10}H_7\cdot CS\cdot NH_2$ (H 666). *B.* Aus β-Naphthoesäure-nitril und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Alkalidisulfid in Alkohol bei 70° (KINDLER, *A.* **431**, 204, 205). — F: 151° (K.). Schwer löslich in Wasser und Petroläther (K.). — Bestimmung durch Titration mit 0,1 n-alkoholischer Silbernitrat-Lösung: K., *A.* **450**, 10. — $2C_{11}H_9NS + HgCl_2$. F: 221° (Zers.) (ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **7**, 301; *C.* **1928** I, 1765).

Dithio-β-naphthoesäureäthylester $C_{13}H_{12}S_2 = C_{10}H_7\cdot CS_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf nicht näher beschriebenen β-Naphthiminothioäthyläther in Äther (SAKURADA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 81; *C.* **1927** I, 1302). — Tiefrote dicke Flüssigkeit. Kp_{45}: 200—205°.

2. Carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_2$.

1. ***α-Naphthylessigsäure*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 666; E I 278). *B.* Aus α-Naphthyl-methylmagnesiumchlorid und Kohlendioxyd in Äther (GILMAN, KIRBY, *Am. Soc.* **51**, 3477).

Äthylester $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 278). Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol β-[Tetralyl-(5)]-äthylalkohol (E II 6, 549) und Tetralyl-(5)-essigsäure (S. 418) (DE POMMEREAU, *C. r.* **175**, 105). Kondensiert sich mit Oxalester in Gegenwart von Kaliumäthylat in Äther zu α-Naphthyl-oxalessigsäure-diäthylester (Syst. Nr. 1343) (WISLICENUS, BUTTERFASS, KOKEN, *A.* **436**, 79).

Nitril, α-Naphthylacetonitril, α-Naphthylmethylcyanid $C_{12}H_9N = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CN$ (H 667). *B.* Aus 1-Brommethyl-naphthalin und Natriumcyanid in wäßr. Alkohol (MAYER, SCHNECKO, *B.* **56**, 1413). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin unter 25 Atm. Druck bei 110° geringe Mengen β-[Naphthyl-(1)]-äthylamin; oberhalb 110° entsteht Bis-[β-naphthyl-(1)-äthyl]-amin (M., SCH.). Gibt mit Ameisensäureäthylester bei Gegenwart von Kaliumäthylat in Äther unter Kühlung Oxymethylen-α-naphthylacetonitril (Syst. Nr. 1298) (WISLICENUS, BUTTERFASS, KOKEN, *A.* **436**, 72).

[4-Brom-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{12}H_9O_2Br$, Formel X. *B.* Beim Kochen des Nitrils mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1849). — Nadeln (aus Ligroin). F: 149—150°.

X. [Naphthalin mit $CH_2\cdot CO_2H$ in 1 und Br in 4] XI. [Naphthalin mit $CH_2\cdot CO_2H$ in 1, NO_2 in 2 und NO_2 in 4]

Chlorid $C_{12}H_8OClBr = C_{10}H_6Br\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_5 (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1849). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 110—112°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 5-Brom-1-oxo-acenaphthen (E II 7, 349).

Amid $C_{12}H_{10}ONBr = C_{10}H_6Br\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 182° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1849).

Nitril $C_{12}H_8NBr = C_{10}H_6Br\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 4-Brom-1-brommethyl-naphthalin und Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1848). — Nadeln (aus Ligroin). F: 82°.

[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{12}H_8O_6N_2$, Formel XI. *B.* Beim Kochen von [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-malonsäure-diäthylester mit Eisessig und ca. 48%iger Schwefelsäure (VESELÝ, PASTAK, *Bl.* [4] **37**, 1448). — F: ca. 211° (Zers.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Befeuchten mit Pyridin in 2.4-Dinitro-1-methyl-naphthalin und Kohlendioxyd.

Äthylester $C_{14}H_{12}O_6N_2 = (O_2N)_2C_{10}H_5\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 1/2-stdg. Kochen von [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-malonsäure-diäthylester mit Alkohol und Eisessig (VESELÝ, PASTAK, *Bl.* [4] **37**, 1449). — Krystalle (aus Alkohol + Eisessig). F: 128°.

2. *β-Naphthylessigsäure* $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 667; E I 278). *B.* Aus β-Naphthyl-methylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd in Äther (GILMAN, KIRBY, *Am. Soc.* **51**, 3478).

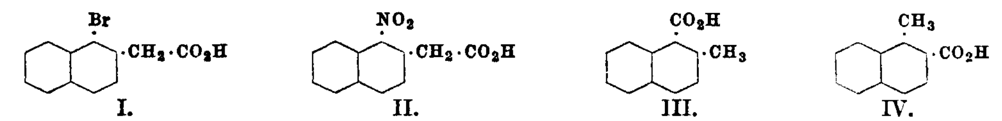
β-Naphthylacetonitril, β-Naphthyl-methylcyanid $C_{12}H_9N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 667; E I 278). *B.* Aus 2-Brommethyl-naphthalin und Natriumcyanid in wäßr. Alkohol (MAYER, SCHNECKO, *B.* **56**, 1412). — F: 86°; Kp_{26}: 202—205° (M., SCH.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 98—105° und 25 Atm. Druck β-[Naphthyl-(2)]-äthylamin und sehr wenig Bis-[β-naphthyl-(2)-äthyl]-amin, das bei höherer Temperatur in größerer Menge erhalten wird (M., SCH.). Bei abwechselndem Zufügen von äther. Jodlösung und Natriummethylat-Lösung zu einer Lösung in Methanol entsteht α.β-Di-[naphthyl-(2)]-α.β-dicyan-äthylen (Syst. Nr. 1000) (WISLICENUS, RIETHMÜLLER, *A.* **436**, 87).

[1-Brom-naphthyl-(2)]-essigsäure $C_{12}H_9O_2Br$, Formel I. *B.* Aus dem Nitril durch Kochen mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1859). — Nadeln (aus Eisessig). F: 194°.

Methylester $C_{13}H_{11}O_2Br = C_{10}H_6Br \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{18}: 210—215° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1859).

Nitril $C_{12}H_8NBr = C_{10}H_6Br \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus 1-Brom-2-brommethyl-naphthalin und Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1858). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127,5°.

[1-Nitro-naphthyl-(2)]-essigsäure $C_{12}H_9O_4N$, Formel II (E I 279). *B.* Durch Oxydation von [1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylester mit 15%igem Wasserstoffperoxyd in alkoh. Kalilauge (WISLICENUS, MUNDINGER, *A.* **436**, 65). — F: 209° (W., MU.). Löst sich in überschüssiger Kalilauge mit tiefroter Farbe (W., MU.). — Liefert bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und Ammoniak 6.7-Benzo-oxindol (Syst. Nr. 3186; vgl. E I **21**, 310) (MAYER, OPPENHEIMER, *B.* **51** [1919], 1245).



3. *2-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-Methyl-naphthoesäure-(1)* $C_{12}H_{10}O_2$, Formel III. *B.* Aus [2-Methyl-naphthyl-(1)]-magnesiumbromid in Äther durch Einw. von gasförmigem Kohlendioxyd (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1851) oder besser von festem Kohlendioxyd (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* **1929**, 2522). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 126° bis 127° (M., SIE.). — Läßt sich nicht zur Dicarbonsäure oxydieren (M., SIE.). Läßt sich mit Alkohol und Chlorwasserstoff nicht verestern (M., SIE.).

Methylester $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Methanol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1851). — Kp_{15}: 168—170°.

Äthylester $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1851). — Kp_{15}: 180—183°.

l-Menthylester $C_{22}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus dem Chlorid und l-Menthol in Gegenwart von Pyridin (RULE, SPENCE, BRETSCHER, *Soc.* **1929**, 2522). — F: 139,5° (korr.). $[M]_D^{20}$: —81,4° (Benzol; c = 5), —160° (Chloroform; c = 5); Rotationsdispersion in Benzol und Chloroform: R., SP., BR.

Chlorid $C_{12}H_9OCl = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1851). — Kp_{20}: 170—172° (M., SIE.). — Liefert bei tropfenweisem Zusatz von Brom bei 155—160° 2-Brommethyl-naphthoyl-(1)-bromid (M., SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* **1929**, 575).

Amid $C_{12}H_{11}ON = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1851). — Krystalle (aus Benzol). F: 143°.

Hydrazid $C_{12}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Hydrazinhydrat in Äther, neben N.N'-Bis-[2-methyl-naphthoyl-(1)]-hydrazin (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1851). — Würfel (aus Alkohol). F: 164°.

N.N'-Bis-[2-methyl-naphthoyl-(1)]-hydrazin $C_{24}H_{20}O_2N_2 = [CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH—]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Eisessig). F: 234° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1852).

2-Brommethyl-naphthoesäure-(1)-äthylester $C_{14}H_{13}O_2Br = CH_2Br \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Brommethyl-naphthoyl-(1)-bromid und Alkohol (MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* **1929**, 575). — Rotbraunes Öl. — Zerfällt beim Erhitzen in 6.7-Benzo-phthalid und Äthylbromid.

2-Brommethyl-naphthoyl-(1)-bromid $C_{12}H_8OBr_2 = CH_2Br \cdot C_{10}H_6 \cdot COBr$. *B.* Bei tropfenweisem Zusatz von Brom zu 2-Methyl-naphthoesäure-(1)-chlorid bei 155—160° (MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH, *Ar.* **1929**, 575). — Rotbraunes Öl, das beim Abkühlen erstarrt.

4. ***1-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(2), 1-Methyl-naphthoesäure-(2)*** $C_{12}H_{10}O_2$, Formel IV auf S. 457. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf [1-Methyl-naphthyl-(2)]-magnesiumjodid in Äther (MAYER, SCHNECKO, *B.* 56, 1410). Beim Behandeln von 1-Methyl-3.4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2) mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 147). Beim Behandeln von α-[β-Phenäthyl]-acetessigsäure-äthylester mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (v. AU., MÖ., *J. pr.* [2] **109**, 128). — Nadeln (aus Benzin oder Benzol). F: 178° (MAY., SCH.), 177—178° (v. AU., MÖ., *J. pr.* [2] **109**, 148). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer in Benzol (v. AU., MÖ.). — Läßt sich weder mit Permanganat noch mit Kaliumeisen(III)-cyanid oder Salpetersäure oxydieren (M., SCH.).

Äthylester $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-naphthoesäure-(2) und alkoh. Schwefelsäure (MAYER, SCHNECKO, *B.* 56, 1410). Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf [α-Naphthyl-methyl]-magnesiumchlorid in Äther (GILMAN, KIRBY, *Am. Soc.* **51**, 3477). — Krystalle. F: 27—28° (M., SCH.). Kp_{20}: 190° (M., SCH.); Kp_{13}: 184° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 148). $D_4^{22,1}$: 1,1103; $n_\alpha^{22,1}$: 1,5864; $n_{567,56}^{22,1}$: 1,5941; $n_\beta^{22,1}$: 1,6143; $n_\gamma^{22,1}$: 1,6329 (v. AU., M.).

5. ***1-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(3), 4-Methyl-naphthoesäure-(2)*** $C_{12}H_{10}O_2$, Formel V. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3) mit Schwefel im Vakuum auf 195—200° (DARZENS, *C. r.* 188, 750). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 198—199°. — Liefert bei der Vakuumdestillation in Gegenwart von gebranntem Kalk 1-Methyl-naphthalin.

Methylester $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle. F: 39°; Kp_{15}: 188° (DARZENS, *C. r.* **188**, 750).

6. ***4-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 4-Methyl-naphthoesäure-(1)*** $C_{12}H_{10}O_2$, Formel VI. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf [4-Methyl-naphthyl-(1)]-magnesiumbromid in Äther (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1839). — Krystalle (aus Eisessig). F: 175°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in verd. Natronlauge Naphthalin-dicarbonsäure-(1.4).

Methylester $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{12}: 192—194° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1839).

Äthylester $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{12}: 203° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1839).

Chlorid $C_{12}H_9OCl = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_5 (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1839). — Siedet unter 12 mm Druck bei 150—160°.

Amid $C_{12}H_{11}ON = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 193° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1839).

Hydrazid $C_{12}H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1840). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°.

V. (CH_3, CO_2H) VI. (CO_2H, CH_3) VII. (CO_2H, CH_3) VIII. (NO_2, CO_2H, CH_3)

7. ***6-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 6-Methyl-naphthoesäure-(1)*** $C_{12}H_{10}O_2$, Formel VII.

Methylester $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 279). Kp_{18}: 176—179°; $D_4^{15,3}$: 1,1400 (v. AUWERS, FRÜHLING, *A.* **422**, 197, 200). $n_\alpha^{15,3}$: 1,6003; $n_D^{15,3}$: 1,6081; $n_\beta^{15,3}$: 1,6306.

8. ***6-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(2), 6-Methyl-naphthoesäure-(2)*** $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$.

1-Nitro-6-methyl-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_9O_4N$, Formel VIII. *B.* Durch Oxydation von [1-Nitro-6-methyl-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure mit Permanganat in verd. Natronlauge (MAYER, ALKEN, *B.* 55, 2282). — Nadeln (aus Eisessig). F: 238—239°.

3. Carbonsäuren $C_{13}H_{12}O_2$.

1. ***6-Phenyl-hexatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(1), 7-Phenyl-heptatrien-(2.4.6)-säure-(1)*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Malonsäure mit 1-Phenyl-pentadien-(1.3)-al-(5) in Pyridin (VORLÄNDER, DAEHN, *B.* **62**, 546). Durch Erhitzen von [ε-Phenyl-β.δ-pentadienyliden]-malonsäure mit 2 Tln. Acetanhydrid auf 120—130° (V., D.). — Tafeln (aus Benzol). F: 189—190° (korr.); die Schmelze wird bei 199° klar, erstarrt beim Erkalten bei 182° und schmilzt dann bei 182—186° zu einer isotropen Flüssigkeit.

In der Kälte schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Alkohol und Aceton. — Beim Bestrahlen der Säure oder der wäßr. Suspension des Natriumsalzes erfolgt geringfügige Zersetzung. Addiert in Chloroform-Lösung bei 10—15° 3 Mol Brom. Gibt bei Reduktion mit Natriumamalgam in heißem Wasser unter Einleiten von Kohlendioxyd eine Carbonsäure $C_{13}H_{14}O_2$ oder $C_{13}H_{16}O_2$ (s. u.). — Ammoniumsalz, Natriumsalz und Kaliumsalz bilden mikrokrystalline Niederschläge und sind ziemlich schwer löslich in Wasser.

Carbonsäure $C_{13}H_{14}O_2$ oder $C_{13}H_{16}O_2$. *B.* s. o. — Blättchen (aus Petroläther). F: 64° (VORLÄNDER, DAEHN, *B.* 62, 548). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Eisessig. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure braun. — Zersetzt sich an der Luft. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat ein niedrigschmelzendes Säuregemisch. Addiert in Chloroform-Lösung ca. 1 Mol Brom.

Methylester $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot[CH:CH]_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Phenyl-hexatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(1) und Methanol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (VORLÄNDER, DAEHN, *B.* 62, 547). — Schwach gelbliche Blättchen (aus Methanol). F: 114° (korr.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure braun.

Äthylester $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot[CH:CH]_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (VORLÄNDER, DAEHN, *B.* 62, 547). — Fast farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 91° (korr.); die erstarrte Schmelze wandelt sich beim Anwärmen in eine zweite krystallinische Modifikation um. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure braun.

Chlorid $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_5\cdot[CH:CH]_3\cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Phenyl-hexatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(1) mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, DAEHN, *B.* 62, 547). — Bräunliche Masse. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Toluol, schwerer in Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroläther.

2. ***β-[Naphthyl-(1)]-propionsäure*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 668). *B.* Beim Erhitzen von β-[Naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure auf 170—180° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1844). Beim Kochen von β-[Naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure-diäthylester mit konz. Salzsäure in Eisessig (M., S.). — Krystalle (aus Benzol). F: 151°.

Chlorid $C_{13}H_{11}OCl = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1844). — Kp_{12}: 187° (MAYER, S.). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf dem Wasserbad Perinaphthindenon-(1) (E II 7, 411) (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 301); beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Ligroin oder Schwefelkohlenstoff entsteht Perinaphthindanon-(1) (E II 7, 368) (MAYER, S.; v. B., M., R.).

Amid $C_{13}H_{13}ON = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 668). *B.* Aus der Säure über das Chlorid (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1844). — Blättchen (aus Benzol). F: 85° (vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hauptwerk).

Hydrazid $C_{13}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus der Säure und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1847). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125° bis 126°.

β-[4-Brom-naphthyl-(1)]-propionsäure $C_{13}H_{11}O_2Br$, Formel I auf S. 460. *B.* Beim Kochen von β-[4-Brom-naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure-diäthylester mit Eisessig und konz. Salzsäure (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1849). — Blättchen (aus Eisessig). F: 148°.

Chlorid $C_{13}H_{10}OClBr = C_{10}H_6Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. Kp_{10}: 195° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1850). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Ligroin auf dem Wasserbad Perinaphthindanon-(1) (E II 7, 368).

3. ***β-[Naphthyl-(2)]-propionsäure*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 668; E I 279). *B.* Analog β-[Naphthyl-(1)]-propionsäure (s. o.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 134° bis 135° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1855).

Äthylester $C_{15}H_{16}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Blättchen. F: ca. 28°; Kp_{25}: 195° bis 198° (MAYER, SCHNECKO, *B.* 56, 1411).

Chlorid $C_{13}H_{11}OCl = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1855). — Schmilzt nach dem Umlösen aus Ligroin bei 54°. — Liefert mit Aluminiumchlorid in heißem Ligroin sehr geringe Mengen 4.5-Benzo-indanon-(3) (E II 7, 367).

Hydrazid $C_{13}H_{14}ON_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Äthylester und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (MAYER, SCHNECKO, *B.* 56, 1411). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

β-[1-Brom-naphthyl-(2)]-propionsäure $C_{13}H_{11}O_2Br$, Formel II auf S. 460. *B.* Aus β-[1-Brom-naphthyl-(2)]-isobernsteinsäure-diäthylester durch alkal. Verseifung und Kohlendioxyd-Abspaltung (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1859). — Blättchen (aus Alkohol). F: 125°.

Methylester $C_{14}H_{13}O_2Br = C_{10}H_6Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 86—87° (aus Eisessig umgelöst) (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1859).

Chlorid $C_{13}H_{10}OClBr = C_{10}H_6Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. Siedet unter 20 mm Druck bei 210° bis 220° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1859). — Gibt bei der Einw. von Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff geringe Mengen 4-Brom-5.6-benzo-indanon-(1) (E II 7, 367).

Amid $C_{13}H_{12}ONBr = C_{10}H_6Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 164° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1859).

I. ($CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$; Br) II. (Br; $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$) III. ($CH_3$; $\cdot CH_2\cdot CO_2H$)

4. ***1-Methyl-naphthalin-essigsäure-(2), [1-Methyl-naphthyl-(2)]-essigsäure*** $C_{13}H_{12}O_2$, Formel III. *B.* Bei der Reduktion von 1-Phenyl-2-oxo-8-methyl-2.8-dihydro-6.7-benzo-indol (Formel IV, X = H; Syst. Nr. 3186) mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure in siedendem Eisessig (FRIES, KÜSTER, *A.* **470**, 34). — Prismen (aus Benzol). F: 166°. Destilliert bei gewöhnlichem Druck unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Benzin. — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver und Natronkalk im Vakuum auf etwa 400° 1.2-Dimethyl-naphthalin.

Amid $C_{13}H_{13}ON = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Umsetzung der Säure mit PCl_5 und mit Ammoniak (FRIES, KÜSTER, *A.* **470**, 34). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228°. Schwer löslich in Benzin, ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol.

[6-Brom-1-methyl-naphthyl-(2)]-essigsäure $C_{13}H_{11}O_2Br$, Formel V. *B.* Bei der Reduktion von 1-Phenyl-5′-brom-2-oxo-8-methyl-2.8-dihydro-[benzo-1′.2′:6.7-indol] (Formel IV; X = Br) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in Eisessig (FRIES, KÜSTER, *A.* **470**, 37). — Prismen (aus Eisessig). F: 210°. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwer in Benzin und Wasser.

IV. (HC, CH, C, CH, CO, C—$N(C_6H_5)$, CH_3, X) V. (CH_3; $\cdot CH_2\cdot CO_2H$; Br) VI. (NO_2; $\cdot CH_2\cdot CO_2H$; CH_3)

5. ***2-Methyl-naphthalin-essigsäure-(6), [6-Methyl-naphthyl-(2)]-essigsäure*** $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

[1-Nitro-6-methyl-naphthyl-(2)]-essigsäure $C_{13}H_{11}O_4N$, Formel VI. *B.* Durch Oxydation von [1-Nitro-6-methyl-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge (MAYER, ALKEN, *B.* **55**, 2282). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 201°. — Gibt bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und Ammoniak 5′-Methyl-[benzo-1′.2′:6.7-oxindol] (Formel VII; Syst. Nr. 3186).

Methylester $C_{14}H_{13}O_4N = CH_3\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Bräunliche Krystalle (aus Xylol). F: 89° (MAYER, ALKEN, *B.* **55**, 2282).

Nitril $C_{13}H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von [1-Nitro-6-methyl-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure mit Natriumnitrit in heißer verdünnter Salzsäure (MAYER, ALKEN, *B.* **55**, 2283). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 162°.

6. ***2.6-Dimethyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 2.6-Dimethyl-naphthoesäure-(1)*** $C_{13}H_{12}O_2$, Formel VIII. Über eine als 2.6-Dimethyl-naphthoesäure-(1) beschriebene Verbindung, deren Schmelzpunkt (204°) jedoch stark von anderen Angaben (vgl. H 668; HINKEL, AYLING, BEYNON, *Soc.* **1936**, 343) abweicht, vgl. LESSER, GAD, *B.* **60**, 244.

VII. (CH_2, CO, NH, CH_3) VIII. (CO_2H; $\cdot CH_3$; CH_3) IX. (CO_2H; CH_3; $\cdot CH_3$) X. (CH_3; CH_3; $\cdot CO_2H$)

7. ***2.7-Dimethyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 2.7-Dimethyl-naphthoesäure-(1)*** $C_{13}H_{12}O_2$, Formel IX. *B.* Bei der Umsetzung von 2.7-Dimethyl-naphthalin mit Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid, neben wenig 3.8-Dimethyl-acenaphthenchinon (LESSER, GAD, *B.* **60**, 244). — Nadeln. F: 173° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Wasser.

8. ***1.7-Dimethyl-naphthalin-carbonsäure-(3), 4.6-Dimethyl-naphthoesäure-(2)*** $C_{13}H_{12}O_2$, Formel X. *B.* Beim Erhitzen von 1.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-carbonsäure-(3) mit Schwefel im Vakuum (DARZENS, HEINZ, *C. r.* **184**, 34). — F: 217°. — Liefert beim Erhitzen mit Kalk im Vakuum 1.7-Dimethyl-naphthalin.

Methylester $C_{14}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_{10}H_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 68—69°; Kp_{15}: 199—201° (DARZENS, HEINZ, *C. r.* **184**, 34).

4. Carbonsäuren $C_{14}H_{14}O_2$.

1. ***3-[α-Naphthyl]-propan-carbonsäure-(1), γ-[Naphthyl-(1)]-buttersäure*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_7\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von β-[Naphthoyl-(1)]-propionsäure mit amalgamiertem Zink in siedender konzentrierter Salzsäure unter zeitweiligem Einleiten von Chlorwasserstoff (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, *B.* **62**, 656). — F: 106—107°. Kp_{15}: 217°. — Das bei gelindem Erwärmen mit PCl_5 entstehende Chlorid liefert beim Erhitzen auf 150° 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (E II 7, 379).

2. ***3-[β-Naphthyl]-propan-carbonsäure-(1), γ-[Naphthyl-(2)]-buttersäure*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_7\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$ (E I 279). *B.* Durch Reduktion von β-[Naphthoyl-(2)]-propionsäure mit amalgamiertem Zink in siedender konzentrierter Salzsäure unter zeitweiligem Einleiten von Chlorwasserstoff (SCHROETER, MÜLLER, HUANG, *B.* **62**, 657). — F: 94—95°. — Das bei gelindem Erwärmen mit PCl_5 entstehende Chlorid liefert beim Erhitzen auf 130—140° 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (E II 7, 379).

3. ***2-Isopropyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-Isopropyl-naphthoesäure-(1)*** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel I. *B.* Aus 2-Isopropyl-naphthalin-sulfonsäure-(1) durch Umsetzung mit Kaliumcyanid und Verseifung des entstandenen Nitrils mit 40%iger alkoholischer Salzsäure (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 745). — Prismen (aus Äther). F: 146°.

4. ***1-Methyl-naphthalin-[α-propionsäure]-(2), α-[1-Methyl-naphthyl-(2)]-propionsäure*** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-2-oxo-3.8-dimethyl-2.8-dihydro-6.7-benzo-indol (Formel III; Syst. Nr. 3186) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in Eisessig (FRIES, KÜSTER, *A.* **470**, 36). — Blättchen (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Benzin.

I. (CO_2H; $\cdot CH(CH_3)_2$) II. (CH_3; $\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$) III.

5. ***6 (oder 1)-Isopropyl-naphthalin-carbonsäure-(1 oder 6), 6-Isopropyl-naphthoesäure-(1)*** oder ***5-Isopropyl-naphthoesäure-(2)*** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel IV oder V.

Methylester $C_{15}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Veresterung der neben Naphthalin-dicarbonsäure-(1.6) beim Kochen von 1.6-Diisopropyl-naphthalin mit 5%iger Salpetersäure entstehenden Säure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 745). — Krystalle (aus Alkohol). Kp: 323—327°.

6. ***1-Isopropyl-naphthalin-carbonsäure-(7), 8-Isopropyl-naphthoesäure-(2)*** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel VI.

x-Nitro-8-isopropyl-naphthoesäure-(2) $C_{14}H_{13}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 7-Methyl-1-isopropyl-naphthalin mit verd. Salpetersäure (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **5**, 932). — Krystalle (aus Methanol). F: 225—227°.

IV. V. VI. VII.

7. ***x-Isopropyl-naphthalin-carbonsäure-(x)*** $C_{14}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{15}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von Naphthalin mit Isopropylalkohol und 60%iger Schwefelsäure, mehrtägigen Kochen der im Vakuum (10—25 mm) bei 150—174° siedenden Anteile des Reaktionsprodukts mit 5%iger Salpetersäure und nachfolgenden Verestern (H. MEYER, BERNHAUER,

M. 53/54, 746). Entsteht auch bei der Behandlung von β-Naphthalinsulfonsäure mit Isopropylalkohol und konz. Schwefelsäure, Elimination von SO_3H aus den neben 1.6-Diisopropyl-naphthalin-sulfonsäure-(3 oder 7) entstehenden Produkten, Oxydation der erhaltenen Kohlenwasserstoffe und nachfolgenden Veresterung (M., B., *M.* 53/54, 750). — Blaugrün fluorescierende Blättchen (aus Alkohol und Benzol). F: 73—74°.

8. ***3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthylen-essigsäure-(1)*** $C_{14}H_{14}O_2$, Formel VII auf S. 461.

Äthylester $C_{16}H_{18}O_2 = C_{12}H_{11}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Zink und Bromessigsäure-äthylester auf 1-Oxo-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen in Benzol (v. BRAUN, RATH, *B.* 61, 958). — Kp_{14}: 214—215°. — Liefert bei der Druckhydrierung in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei ca. 200° 3.4.5.11-Tetrahydro-acenaphthen-essigsäure-(1)-äthylester.

5. Carbonsäuren $C_{15}H_{16}O_2$.

1. ***1-[α-Naphthyl]-butan-carbonsäure-(2), α-Äthyl-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure*** $C_{15}H_{16}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Äthyl-β-[naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure auf 150—160° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1845). — Kp_{15}: 223° bis 227°.

Äthylester $C_{17}H_{20}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{14}: 196—197° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1845).

Chlorid $C_{15}H_{15}OCl = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1845). — Kp_{12}: 188°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Ligroin 2-Äthyl-perinaphthindanon-(1) (E II 7, 388).

Amid $C_{15}H_{17}ON = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. F: 132° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1845).

2. ***1-[β-Naphthyl]-butan-carbonsäure-(2), α-Äthyl-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure*** $C_{15}H_{16}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Äthyl-β-[naphthyl-(2)]-isobernsteinsäure auf 150—160° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1856). — Kp_{13}: 225—227°.

Äthylester $C_{17}H_{20}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{13}: 195—196° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1856).

Chlorid $C_{15}H_{15}OCl = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1856). — Kp_{13}: 190—195°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in heißem Ligroin 2-Äthyl-4.5-benzo-indanon-(3) (E II 7, 387).

Amid $C_{15}H_{17}ON = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 108° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1856).

3. ***6-Methyl-4-isopropyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 6-Methyl-4-isopropyl-naphthoesäure-(1)*** $C_{15}H_{16}O_2$, Formel I. *B.* Bei der Oxydation von Cadalin (E II 5, 473) mit Chromessigsäure bei 40° bis 45° (RUZICKA, MEYER, MINGAZZINI, *Helv.* 5, 365). — Blättchen (aus Methanol). F: 161—162°; leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser (R., MEY., MI.). — Das Bariumsalz liefert beim Destillieren mit Calciumhydroxyd im Wasserstoffstrom 7-Methyl-1-isopropyl-naphthalin (R., MI., *Helv.* 5, 712).

I. [Formel: CO_2H; CH_3; $CH(CH_3)_2$] II. [Formel: $HO_2C\cdot CH_2\cdot C$; CH; CH_2; CH; CH_2; CH_2; CH_2]

4. ***7.8.9.10-Tetrahydro-perinaphthinden-essigsäure-(3)*** $C_{15}H_{16}O_2$, Formel II.

Äthylester $C_{17}H_{20}O_2 = C_{13}H_{13}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Zink und Bromessigsäure-äthylester auf 1.8-Trimethylen-tetralon-(4) (E II 7, 325) (v. BRAUN, RATH, *B.* 61, 960). — Kp_{14}: 218—219°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter Druck 4.5.6.12-Tetrahydro-perinaphthindan-essigsäure-(1)-äthylester.

6. Carbonsäuren $C_{24}H_{34}O_2$.

Cholatriensäure $C_{24}H_{34}O_2 = C_{23}H_{33}\cdot CO_2H$ s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

[H. RICHTER]

8. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_2$.

1. ***Diphenyl-carbonsäure-(2), 2-Phenyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 669; E I 279). Zur Bildung aus Fluoren durch Kalischmelze (H 669) vgl. COURTOT, *A. ch.* [10] **14** [1930], 30. — Kp_{10}: 199° (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 18). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol 2-Phenyl-hexahydrobenzoesäure (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **23**, 113; **24**, 556; *C.* **1925** I, 2557; **1927** II, 1267; vgl. COOK, HEWETT, *Soc.* **1936**, 70; FUJISE, *B.* **71** [1938], 2464). Bei der partiellen Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig bildet sich 2-Cyclohexyl-benzoesäure (R., L., *An. Soc. españ.* **23**, 113; **24**, 557; *C.* **1925** I, 2557; **1927** II, 1267; vgl. Co., H., *Soc.* **1936**, 70; F., *B.* **71**, 2464), bei vollständiger Hydrierung entsteht Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 89—90° (R., L., *An. Soc. españ.* **23**, 116; *C.* **1925** I, 2557). Umwandlung in Fluorenon (Diphenylenketon) (vgl. H 670) erfolgt auch beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (BACHMANN, CLARKE, *Am. Soc.* **49**, 2093), gelegentlich auch beim Destillieren mit Thionylchlorid im Vakuum (BELL, *Soc.* **1928**, 3247; vgl. a. R., L., *An. Soc. españ.* **24**, 555; *C.* **1927** II, 1267).

Äthylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 670). D_4^{56}: 1,0689; n_α^{56}: 1,4597[1]); $n_{567,56}^{51}$: 1,5556; n_β^{56}: 1,5709; n_γ^{56}: 1,5845 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 18).

l-Menthylester $C_{23}H_{28}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus dem Chlorid und l-Menthol bei 40° (BRETSCHER, RULE, SPENCE, *Soc.* **1928**, 1502). — $Kp_{0,4}$: 175°. $[M]_D^{20}$: —323° (Benzol; c = 5,6), —302° (Alkohol; c = 5,4); Rotationsdispersion in Benzol und Alkohol bei ca. 20°: B., R., SP.

β-Diäthylamino-äthylester $C_{19}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 2-Phenyl-benzoylchlorid und β-Diäthylamino-äthylalkohol in siedendem Benzol (BELL, *Soc.* **1928**, 3248). — Nicht ganz rein erhalten. Kp_1: 183°. — Hydrochlorid $C_{19}H_{23}O_2N + HCl$. Hygroskopisches Pulver. F: 109—110°. Löslich in Wasser; die Lösung wird beim Verdünnen milchig. Zeigt anästhetische Wirkung.

Chlorid, 2-Phenyl-benzoylchlorid $C_{13}H_9OCl = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Thionylchlorid (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **24**, 555; *C.* **1927** II, 1267; BRETSCHER, RULE, SPENCE, *Soc.* **1928**, 1502; SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 33; BELL, *Soc.* **1928**, 3247). — Blaßgelbe Flüssigkeit. Kp_{16}: 169° (SCH., BER.); Kp_{10}: 163° (BELL). — Geht beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Benzol quantitativ in Fluorenon über (SCH., BER.).

Nitril, 2-Phenyl-benzonitril, 2-Cyan-diphenyl $C_{13}H_9N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 2-Phenyl-benzamid (H 670) beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd in Benzol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 174) oder mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 34). Beim Eintragen einer schwach sodaalkalischen Lösung von diazotiertem 2-Amino-diphenyl in eine mit Benzol überschichtete Lösung von Natriumkupfer(I)-cyanid unter Kühlung und Rühren (v. BRAUN, MANZ, *A.* **468**, 273). — Nadeln. F: 41° (SCH., BE.), 36° (v. BR., M.). Kp_{18}: 176—177° (PF., E., A.); Kp_{14}: 163° (v. BR., M.); Kp_{13}: 175° (SCH., BE.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 120—130° und 15—20 Atm. 2-Phenylbenzylamin (v. BR., M.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedenden Lösungen in Methanol oder Alkohol entstehen geringe Mengen der entsprechenden Ester (PF., E., A.).

I. $C_6H_5\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot Br$ II. $Br\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot Br$

4-Brom-diphenyl-carbonsäure-(2), 5-Brom-2-phenyl-benzoesäure $C_{13}H_9O_2Br$, Formel I. *B.* Bei der Oxydation von 4-Brom-2-methyl-diphenyl mit neutraler Permanganat-Lösung (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* **48**, 1381). Beim Schmelzen von 2-Bromfluorenon mit Natriumhydroxyd bei 135—145° (COURTOT, *A. ch.* [10] **14** [1930], 137). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 161—162° (G., P.), 165° (korr.) (C.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (G., P.). — Liefert bei der Destillation 2-Brom-fluorenon (G., P.).

4'-Brom-diphenyl-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_4Br\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 4'-Brom-2-methyl-diphenyl mit neutraler Permanganat-Lösung (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* **48**, 1378). — Das nicht näher beschriebene Chlorid gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid 2-Brom-fluorenon.

4.4'-Dibrom-diphenyl-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_2Br_2$, Formel II (H 670). Zur Bildung aus 2.7-Dibrom-fluorenon durch Kalischmelze bei 145—155° vgl. COURTOT, *A. ch.* [10] **14** [1930], 139. — F: 212—213°.

---

[1]) Aus der im Original angegebenen Molekularrefraktion M_α = 67,36 berechnet sich n_α^{56}: 1,5497 (BEILSTEIN-Redaktion).

2. ***Diphenyl-carbonsäure-(3), 3-Phenyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 671; E I 280). Zur Bildung durch Oxydation von 3-Methyl-diphenyl mit Permanganat (H 671) vgl. v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* **55**, 2184. — F: 166° (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* 48, 1380).

Nitril, 3-Phenyl-benzonitril, 3-Cyan-diphenyl $C_{13}H_9N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-benzonitril und Benzol in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **46**, 2343; vgl. a. G., B., *Am. Soc.* **49**, 250). — F: 49°.

3. ***Diphenyl-carbonsäure-(4), 4-Phenyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 671; E I 280). *B.* Bei der Oxydation von 4-Methyl-diphenyl mit Chromtrioxyd in Eisessig (DIETRICH, *Helv.* 8, 154) oder mit wäßr. Permanganat-Lösung (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* 48, 1376; BELL, *Soc.* **1928**, 3248). Neben 4-Phenyl-benzylalkohol beim Behandeln von 4-Phenyl-benzaldehyd mit konz. Kalilauge in Chloroform (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 305). Bei der Oxydation von 4-Acetyl-diphenyl mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (FERRISS, TURNER, *Soc.* **117**, 1148), mit Permanganat in verd. Kalilauge (KINDLER, *A.* **452**, 103) oder in siedendem Wasser oder mit siedender wäßriger Natriumhypochlorit-Lösung, neben Terephthalsäure (GULL, TU., *Soc.* **1929**, 498). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erwärmen von Dibenzoylperoxyd mit Isobutylalkohol, Eisessig, Cyclohexan, Toluol (GELISSEN, HERMANS, *B.* 58, 478, 767, 768, 771; **59**, 664) oder Pyridin (OVERHOFF, TILMAN, *R.* 48, 994) auf dem Wasserbad. — F: 228° (korr.) (GULL, TU.).

Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Eisessig entstehen je nach den Bedingungen hochschmelzende und (nicht näher beschriebene) niedrigerschmelzende 4-Phenyl-hexahydrobenzoesäure (S. 421) oder höherschmelzende und niedrigschmelzende Dodekahydrodiphenylcarbonsäure-(4) (S. 55, 56) (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.* **21**, 272, 276, 277; *C.* **1924** I, 768). Löst sich in überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) bei —15° unter Bildung etwa gleicher Mengen 2.2'-Dinitro-diphenyl-carbonsäure-(4) und 2.4'-Dinitro-diphenyl-carbonsäure-(4) (GULL, TURNER, *Soc.* **1929**, 499); zur Nitrierung bei 0° vgl. GULL, T. Wird durch konz. Schwefelsäure sehr leicht sulfuriert (GULL, T.). Gibt bei mehrtägigem Kochen mit Magnesium + Magnesiumjodid in Äther + Benzol und nachfolgender Hydrolyse und Oxydation mit Kupfer(II)-sulfat 4.4'-Diphenyl-benzil (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **50**, 2767).

Methylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 672; E I 280). *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 4-Phenyl-benzonitril in siedendem verdünntem Methanol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 175). Aus diazotiertem Anilin und Benzoesäuremethylester in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **46**, 2341, 2343; vgl. a. G., B., *Am. Soc.* **49**, 250).

Äthylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 672). *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 4-Phenyl-benzonitril in siedendem absolutem Alkohol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 175). Aus diazotiertem 4-Amino-benzoesäure-äthylester und Benzol in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **46**, 2341, 2343; vgl. a. G., B., *Am. Soc.* **49**, 250). — F: 50° (G., B., *Am. Soc.* **46**, 2343), 45,5° (korr.) (KINDLER, *A.* **452**, 104). Kp_{27}: 226—227° (korr.) (K., *A.* **452**, 104); Kp_{10}: 178° (WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, *A.* **452**, 7). $D_4^{56,5}$: 1,0839; $n_\alpha^{56,5}$: 1,5750; $n_{587,56}^{56,5}$: 1,5827; $n_\beta^{56,5}$: 1,6030; $n_\gamma^{56,5}$: 1,6222 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 18). — Geschwindigkeit der Verseifung in wäßrig-alkoholischer, ca. 0,025n-Natronlauge bei 30°: K., *A.* **452**, 104; vgl. a. K., *Ar.* **1929**, **544**.

β-Diäthylamino-äthylester $C_{19}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. — Hydrochlorid $C_{19}H_{23}O_2N + HCl$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Phenyl-benzoylchlorid mit β-Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (BELL, *Soc.* **1928**, 3248). Pulver. F: 183°. Sehr leicht löslich in Wasser; die Lösung wird beim Verdünnen milchig.

Chlorid, 4-Phenyl-benzoylchlorid $C_{13}H_9OCl = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot COCl$ (E I 280). *B.* Beim Behandeln von Diphenyl-carbonsäure-(4) mit Thionylchlorid (WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, *A.* **452**, 7; BELL, *Soc.* **1928**, **3248**).

Amid, 4-Phenyl-benzamid $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ (H 672). *B.* Neben Benzamid beim Kochen von 4-Phenyl-benzophenon mit Natriumamid (SCHÖNBERG, *B.* **58**, 586).

Nitril, 4-Phenyl-benzonitril, 4-Cyan-diphenyl $C_{13}H_9N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CN$ (H 672). *B.* Aus diazotiertem Anilin und Benzonitril oder aus diazotiertem 4-Amino-benzonitril und Benzol in Gegenwart von Natronlauge unter Kühlung (GOMBERG, BACHMANN, *Am. Soc.* **46**, 2341, 2343; vgl. a. G., BA., *Am. Soc.* **49**, 250). Bei der Bildung durch Umsetzung von diazotiertem 4-Amino-diphenyl mit Kaliumkupfer(I)-cyanid (KAISER, *A.* **257** [1890], 100) oder durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Diphenyl-sulfonsäure-(4) mit Kaliumeisen(II)-cyanid (RASSOW, *A.* **282** [1894], 143) entstehen große Mengen von Polymeren (FERRISS, TURNER, *Soc.* **117**, 1148). — F: 88° (G., BA.), 82° (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 174). — Liefert bei der Hydrierung

in Gegenwart von Nickel in Dekalin bei 100° ungefähr gleiche Mengen 4-Phenyl-benzylamin und 4.4'-Diphenyl-dibenzylamin (v. BRAUN, ENGEL, *A.* 436, 306). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methylalkoholische Lösung bildet sich 4-Phenyl-benzoesäure-methylester; reagiert analog mit Alkohol (PF., E., A.). Gibt beim Kochen mit Methylmagnesiumjodid in Benzol + Äther und nachfolgenden Behandeln mit verd. Säure 4-Phenyl-acetophenon; reagiert analog mit Benzylmagnesiumchlorid (FERRISS, TURNER).

Hydrazid, 4-Phenyl-benzhydrazid $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Phenyl-benzoesäure-äthylester mit Hydrazinhydrat (WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, *A.* 452, 7). — Blätter (aus Alkohol). F: 189°. Ziemlich schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

N.N'-Bis-[4-phenyl-benzoyl]-hydrazin $C_{26}H_{20}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH-]_2$. *B.* Aus 4-Phenyl-benzoylchlorid und Hydrazinhydrat in kaltem Aceton (WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, *A.* 452, 7). — Krystalle (aus Pyridin). Schmilzt unter Zersetzung bei 260—270°. Schwer löslich in Aceton.

2-Brom-diphenyl-carbonsäure-(4), 3-Brom-4-phenyl-benzoesäure $C_{13}H_9O_2Br$, Formel I. *B.* Bei der Oxydation von 2-Brom-4-methyl-diphenyl mit neutraler Permanganat-Lösung (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* 48, 1381). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 215—216°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

2'-Brom-diphenyl-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_2Br$, Formel II. *B.* Bei der Oxydation von 2'-Brom-4-methyl-diphenyl mit neutraler Permanganat-Lösung oder besser mit Chromsäure in Eisessig (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* 48, 1379). — Nadeln (aus Eisessig). F: 242°. Sublimiert leicht.

I. $C_6H_5 \cdot C_6H_3(Br) \cdot CO_2H$ II. $C_6H_4(Br) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$

4'-Brom-diphenyl-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_4Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Das H 672 beschriebene, bei 193—194° schmelzende Präparat von CARNELLEY, THOMSON (*Soc.* 51 [1887], 88) ist nicht einheitlich; über das von C., TH. verwendete Ausgangsmaterial vgl. die Angaben bei 4'-Brom-4-methyl-diphenyl, E II 5, 505. — *B.* Bei der Oxydation von 4'-Brom-4-methyl-diphenyl mit Chromsäure in Eisessig bei ca. 90° (GOMBERG, PERNERT, *Am. Soc.* 48, 1378). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 304°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln sowie in kalten Alkalien und kaltem Ammoniak, leichter in heißen Alkalien. — Liefert bei der Oxydation 4-Brom-benzoesäure.

2.2'-Dinitro-diphenyl-carbonsäure-(4) $C_{13}H_8O_6N_2$, Formel III. *B.* Entsteht neben ungefähr gleichen Mengen 2.4'-Dinitro-diphenyl-carbonsäure-(4) beim Behandeln von Diphenyl-carbonsäure-(4) mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,5) bei —15° (GULL, TURNER, *Soc.* 1929, 499). — F: 194—195° (korr.). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumdicarbonat und Kupferbronze auf 305° 2.2'-Dinitro-diphenyl.

III. $C_6H_4(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ IV. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$

2.4'-Dinitro-diphenyl-carbonsäure-(4) $C_{13}H_8O_6N_2$, Formel IV (H 672). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 265° (korr.) (GULL, TURNER, *Soc.* 1929, 499). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumdicarbonat und Kupferbronze auf 305° 2.4'-Dinitro-diphenyl.

4. ***β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 672). *B.* Beim Behandeln von α-Naphthaldehyd mit Malonsäure und alkoh. Ammoniak, zuletzt auf dem Wasserbad, und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 210—215° (WEST, *Am. Soc.* 42, 1664). — Nadeln. F: 209—212°. Ist sublimierbar. — Der durch Kochen mit alkoh. Schwefelsäure erhältliche Äthylester gibt beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff und Kochen des erhaltenen Dibromids mit alkoh. Kalilauge α-Naphthylpropiolsäure.

β-[4-Brom-naphthyl-(1)]-acrylsäure $C_{13}H_9O_2Br$, Formel V auf S. 466. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-naphthaldehyd-(1) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 160—165° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* 55, 1850). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 250—251°.

5. ***α-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert α-Naphthyl-formyl-essigsäure-äthylester mit amalgamiertem Zink in siedender verdünnter Salzsäure, destilliert den ätherlöslichen neutralen Anteil des Reaktionsprodukts im Vakuum und erhitzt mit alkoh. Natronlauge (WISLICENUS, BUTTERFASS, KOKEN, *A.* 436, 76). — Krystalle (aus Benzol). F: 152—154°. Leicht löslich in Äther, schwerer in heißem Benzol und heißem Wasser, schwer in Petroläther.

6. ***Acenaphthen-carbonsäure-(5), Acenaphthoesäure*** $C_{13}H_{10}O_2$, Formel VI (H 673; E I 280). *B.* Bei schwachem Erwärmen von 5-Chloracetyl-acenaphthen oder 5-Acetyl-acenaphthen mit überschüssiger alkalischer Hypochlorit-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 479916; *Frdl.* **16**, 516). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Schmelzen von 2-[Acenaphthoyl-(5)]-benzoesäure mit Kaliumhydroxyd bei 225° (LORRIMAN, *Am. Soc.* **47**, 212). — Natriumsalz. Blättchen (I. G. Farbenind.).

Methylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_{12}H_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 73—74° (LORRIMAN, *Am. Soc.* **47**, 212).

Äthylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_{12}H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 84—85° (LORRIMAN, *Am. Soc.* **47**, 212).

Nitril, 5-Cyan-acenaphthen $C_{13}H_9N = C_{12}H_9\cdot CN$ (E I 280). *B.* Beim Erwärmen von Acenaphthen mit reinem Bromcyan und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf 60—70° (KARRER, REBMANN, ZELLER, *Helv.* **3**, 264). — Nadeln (aus Ligroin). F: 112—113°. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumdichromat in Eisessig 5-Cyan-acenaphthenchinon (Syst. Nr. 1322).

V. (CH:CH·CO₂H; Br) VI. (H_2C—CH_2; CO_2H) VII. (H_2C—CH_2; Br, CO_2H (?))

6(?)-Brom-acenaphthen-carbonsäure-(5) $C_{13}H_9O_2Br$, Formel VII. *B.* Bei der Oxydation von 6(?)-Brom-5-acetyl-acenaphthen (E II 7, 380) mit überschüssiger alkalischer Hypochlorit-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 479916; *Frdl.* **16**, 516). — F: ca. 230°. Löslich in verd. Alkalien.

2. Carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_2$.

1. ***Diphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CO_2H$ (H 673; E I 280). *B.* Neben überwiegenden Mengen 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan bei gleichzeitiger Einw. von Magnesium und Kohlendioxyd auf Diphenylbrommethan in Äther (BERT, *C. r.* **177**, 326) oder besser auf Diphenylchlormethan in Äther (GILMAN, KIRBY, *Am. Soc.* 48, 1735). Aus den beim Erhitzen von 2.2.2-Trichlor- oder 2.2.2-Tribrom-1.1-diphenyl-äthan mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 180—200° entstehenden öligen Produkten durch mehrstündige Einw. von konz. Salzsäure (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* 48, 3148). Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzoin mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure verschiedener Konzentration im Rohr auf 200—250° (LACHMAN, *Am. Soc.* 45, 1534). Beim Erhitzen von Diphenylbrenztraubensäure auf 150° (TROELL, *B.* **61**, 2502). Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Kaliumbenzhydryl (ZIEGLER, THIELMANN, *B.* **56**, 1741). — Zur Darstellung durch Kochen von Benzilsäure mit Jodwasserstoff-Eisessig (E I 280; vgl. a. H 673) vgl. BILTZ, SEYDEL, HAMBURGER-GLASER, *A.* 428, 240.

Krystalle (aus Eisessig). Triklin pinakoidal (HEY, *Z. Kr.* **63**, 496). F: 146° (HEY; HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* 48, 3148). Kp_{25}: 195° (HEY). D_{15}^{15}: 1,258 (HEY). Schmelzpunkte von Gemischen mit Benzilsäure: NICOLET, PELC, *Am. Soc.* **43**, 937. — Gibt bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung an Blei- oder Platin-Elektroden bei Anwendung von Gleichstrom überwiegend Benzhydrol, bei Anwendung von Wechselstrom überwiegend Diphenylessigsäure-benzhydrylester (KATAGISHI, GINBAYASHI, MATSUI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **12**, 57; *C.* **1929** I, 2980). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin Dicyclohexylessigsäure (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 1422). Verhalten der freien Säure beim Erhitzen mit Natriumäthylat und von diphenylessigsaurem Natrium beim Erhitzen mit Natriumamid: STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **5**, 674. Das Kaliumsalz gibt beim Behandeln mit Kalium oder Kaliumamid in flüssigem Ammoniak „diphenylmethylenkohlensaures Kalium" (s. u.) (ST., M.). Bei der Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther bilden sich geringe Mengen einer alkaliunlöslichen Verbindung vom Schmelzpunkt 233—234° (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 453). — Wird von Menschen, Hunden und Kaninchen nach peroraler Verabreichung größtenteils unverändert, in geringer Menge als Diphenylessigsäure-d-glucuronid im Harn ausgeschieden (MIRIAM, WOLF, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **71**, 250).

„Diphenylmethylenkohlensaures Kalium" $C_{14}H_{10}O_2K_2 = (C_6H_5)_2C:C(OK)_2$. *B.* Entsteht aus diphenylessigsaurem Kalium beim Behandeln mit Kalium oder Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei ca. —80° (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **5**, 674, 678). — Gelbes Pulver. — Zersetzt sich an der Luft rasch unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser; die Reaktion kann explosionsartig erfolgen (ST., M., *Helv.* **5**, 663, 675). Bei langsamer Einw. von trockener Luft entsteht ein farbloses Peroxyd, das beim Erhitzen verpufft und bei längerem Aufbewahren oder beim Behandeln mit feuchtem Äther in Benzophenon und Kaliumcarbonat zerfällt (ST., M., *Helv.* **5**, 663, 676). Gibt bei der Autoxydation in Benzol, Toluol oder Xylol neben wenig Benzophenon ein Monoxyd(?), das beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in Benzilsäure übergeht (ST., M., *Helv.* **5**, 663, 676). Liefert beim Kochen mit Dimethylsulfat in Äther α.α-Diphenyl-propionsäure-methylester, mit Methyljodid α.α-Diphenyl-propionsäure (ST., M., *Helv.* **5**, 665, 676).

Funktionelle Derivate der Diphenylessigsäure.

Diphenylessigsäure-methylester $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 673). Tafeln (aus Essigester). Monoklin (HEY, *Z. Kr.* **63**, 498). D_{15}^{15}: 1,204 (HEY). — Reagiert mit Natrium analog dem Äthylester (VORLÄNDER, RACK, *B.* **56**, 1127). Reaktion mit Kaliumamid s. u.

Verbindung mit Kaliumamid $C_{15}H_{14}O_2+KNH_2$(?). *B.* Aus Diphenylessigsäure-methylester und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak in einer Stickstoffatmosphäre (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **5**, 670). — Fast farbloses Pulver. — Entwickelt bei längerem Erhitzen im Vakuum auf 100—120° fast die theoretische Menge Ammoniak; das hierbei entstehende Kaliumsalz $(C_6H_5)_2C:C(O\cdot CH_3)\cdot OK$[1]) gibt bei der Einw. von Methyljodid und nachfolgenden Verseifung α.α-Diphenyl-propionsäure. Liefert beim Behandeln mit Sauerstoff und Zersetzen mit Wasser Benzophenon, Benzilsäure und andere Produkte.

Diphenylessigsäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 673; E I 281). *B.* Durch 2-tägiges Erhitzen von Diphenylessigsäure mit alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, RACK, *B.* **56**, 1126). — Krystalle (aus Essigester). Rhombisch pyramidal (HEY, *Z. Kr.* **63**, 497). F: 59° (H.), 58° (V., R.). Kp_{25}: 195° (H.). D: 1,186 (H.). — Liefert beim Behandeln der Schmelze mit Natriumdraht und 3—4-stdg. Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad oder bei 3—4-tägigem Aufbewahren der äther. Lösung mit Natriumdraht Dibenzhydrylketon und andere Produkte (V., R.). Gibt mit Kalium oder Kaliumäthylat-Lösung in Toluol + Äther „diphenylmethylenkohlenestersaures Kalium" (s. u.) (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **5**, 669, 671); ein analoges Produkt scheint bei der Umsetzung mit Natrium in Äther zu entstehen (vgl. V., R.). Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 145° im Autoklaven bilden sich Diphenylessigsäure-hydrazid und 4-Amino-3.5-dibenzhydryl-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3821) (ASPELUND, *Acta Acad. Abo.* **5**, Nr. 1, S. 21, 57, 59; *C.* **1929** I, 2414). Gibt beim Behandeln mit Benzylcyanid und Kaliumäthylat-Lösung in Alkohol + Äther α.γ.γ-Triphenyl-acetessigsäure-nitril (WISLICENUS, EICHERT, MARQUARDT, *A.* **436**, 99).

„Diphenylmethylenkohlenestersaures Kalium" $(C_6H_5)_2C:C(OK)\cdot O\cdot C_2H_5$[1]). *B.* s. o. — Farbloser oder schwach gelber Niederschlag (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **5**, 669, 671). — Beim Behandeln der Suspension in Benzol + Äther mit trockenem Sauerstoff entstehen Benzilsäure und Diphenylessigsäure neben anderen Produkten. Gibt beim Kochen mit überschüssigem Äthyljodid α.α-Diphenyl-buttersäure-äthylester. Reagiert mit Diphenylketen in siedendem Toluol + Äther unter Bildung von Dibenzhydrylketon und Tetraphenylallen (E II **5**, 692).

Diphenylessigsäure-phenylester $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ (H 674). Spaltet bei längerem Erhitzen auf 300°, in Gegenwart von Bleicherde schon bei 160°, Phenol ab (SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1137). Liefert bei längerem Erhitzen mit 1 Mol Azobenzol auf 240° Phenol, Phenylisocyanat, Carbanilsäurephenylester und Benzophenon-anil.

Diphenylessigsäure-p-tolylester $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylessigsäure und p-Kresol beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid (v. AUWERS, BAUM, LORENZ, *J. pr.* [2] **115**, 104). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76°. — Liefert in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 100° eine Verbindung $C_{21}H_{18}O_2$ oder $C_{21}H_{16}O_2$ (Flocken aus Methanol; unlöslich in Alkalien).

Diphenylessigsäure-benzylester $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylacetylchlorid und Benzylalkohol auf dem Wasserbad (RAMART, *C. r.* **178**, 95; *Bl.* [4] **35**, 198). — Nadeln (aus Alkohol). F: 35°; Kp_2: 205—207° (R., *C. r.* **178**, 95; *Bl.* [4] **35**, 198). Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol (R., *C. r.* **178**, 95). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol β.β-Diphenyl-äthylalkohol (R., AMAGAT, *C. r.* **179**, 901; *A. ch.* [10] **8**, 290). Gibt beim Behandeln mit Natriumamid und Methyljodid in Äther α.α-Diphenyl-propionsäure-benzylester; reagiert analog mit Isopropylhalogenid, Allylhalogenid und Benzylchlorid (R., *C. r.* **178**, 95, 396; *Bl.* [4] **35**, 198).

Diphenylessigsäure-benzhydrylester $C_{27}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Neben Benzhydrol bei der Elektrolyse von Kalium-diphenylacetat in schwefelsaurer Lösung an Blei- oder Platin-Elektroden; wird bei Anwendung von Wechselstrom als Hauptprodukt erhalten (KATAGISHI, GINBAYASHI, MATSUI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **12**, 57; *C.* **1929** I, 2980). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106°.

Äthylbrommalonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{33}H_{27}O_6Br = [(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot CO]_2CBr\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylbrommalonsäure und Diphenylketen beim Schütteln in Äther (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* **6**, 307). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). Zersetzt sich bei 88—89°. — Gibt beim Erhitzen im Vakuum Äthylbromketen.

Methyläthylmalonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{34}H_{30}O_6 = [(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot CO]_2C(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthylmalonsäure und Diphenylketen in

[1]) Vgl. dazu S. 297 Anm.

Äther unter Kühlung (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 6, 294). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: ca. 82° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen im Vakuum Methyläthylketen.

Dipropylmalonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{37}H_{36}O_6$ = $[(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot CO]_2C(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 6, 296). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). Zersetzt sich bei ca. 84°. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum Dipropylketen.

Methylallylmalonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{35}H_{30}O_6$ = $[(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot CO]_2C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 6, 301). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). Zersetzt sich bei ca. 69—70°. — Gibt beim Erhitzen im Vakuum Methylallylketen.

Diallylmalonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{37}H_{32}O_6$ = $[(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot CO]_2C(CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 6, 299). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). Zersetzt sich bei ca. 95—96°. — Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck Diallylketen.

Äthoxy-methyl-malonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{34}H_{30}O_7$ = $[(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot CO]_2C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* 6, 309). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 86°. — Gibt bei stärkerem Erhitzen unter vermindertem Druck Diphenylketen, Diphenylessigsäure-anhydrid und harzige Produkte.

Phenoxy-äthyl-malonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{39}H_{32}O_7$ = $[(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot CO]_2C(O\cdot C_6H_5)\cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* 6, 311). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). Zersetzt sich bei 94°. — Liefert beim Erhitzen mit Benzophenonanil im Vakuum auf 80° das Lactam der β-Anilino-α-phenoxy-α-äthyl-β.β-diphenyl-propionsäure

$$\begin{array}{l} OC\text{—}C(C_2H_5)\cdot O\cdot C_6H_5 \\ \;|\qquad\;| \\ C_6H_5\cdot N\text{—}C(C_6H_5)_2 \end{array}$$

(Syst. Nr. 3239).

Diäthoxymalonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{35}H_{32}O_8$ = $[(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot CO]_2C(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* 6, 310). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 101—102° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen unter vermindertem Druck Diphenylessigsäure-anhydrid, Diphenylketen und amorphe Produkte.

Diphenoxymalonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{43}H_{32}O_8$ = $[(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot O\cdot CO]_2C(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* 6, 313). — Krystallmasse. Zersetzt sich bei 79° unter Kohlendioxyd-Entwicklung. — Liefert beim Erhitzen mit Benzylidenanilin das Lactam der β-Anilino-α.α-diphenoxy-β-phenyl-propionsäure

$$\begin{array}{l} OC\text{—}C(O\cdot C_6H_5)_2 \\ \;|\qquad\;| \\ C_6H_5\cdot N\text{—}CH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

(Syst. Nr. 3221).

Diphenylessigsäure-chlorid, Diphenylacetylchlorid $C_{14}H_{11}OCl$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot COCl$ (H 674; E I 281). Zur Darstellung aus Diphenylessigsäure und Thionylchlorid (E I 281) vgl. HELLERMAN, COHN, HOEN, *Am. Soc.* 50, 1725. — Liefert beim Schütteln mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Sodalösung Diphenylacethydroxamsäure, N.N'-Dibenzhydryl-harnstoff und etwas Diphenylessigsäure (JONES, HURD, *Am. Soc.* 48, 2433). Gibt bei der Umsetzung mit Naphthalin und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff α-Naphthyl-benzhydryl-keton (MCKENZIE, DENNLER, *Soc.* 125, 2109).

Diphenylessigsäure-amid, Diphenylacetamid $C_{14}H_{13}ON$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 674; E I 282). Zur Bildung aus Diphenylacetylchlorid und Ammoniak (H 674) vgl. HELLERMAN, COHN, HOEN, *Am. Soc.* 50, 1725. — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Ist wahrscheinlich monoklin (HEY, *Z. Kr.* 63, 501). F: 167,5—168,5° (HELL., C., HOEN). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β.β-Diphenyl-äthylalkohol und Diphenylmethan (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 290). Beim Behandeln mit Brom in Natriumäthylat-Lösung entstehen Benzhydrylcarbamidsäure-äthylester und geringere Mengen N.N'-Dibenzhydryl-harnstoff (JONES, HURD, *Am. Soc.* 48, 2437). Liefert mit Äthylmagnesiumbromid in absol. Äther 1.1-Diphenylbutanon-(2); reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von ω.ω-Diphenylacetophenon (MAXIM, *C. r.* 182, 1395; *A. ch.* [10] 9, 81, 83).

Diphenylessigsäure-methylamid $C_{15}H_{15}ON$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Methylamin-Lösung mit einer Lösung von Diphenylketen in Petroläther (VAN ALPHEN, *R.* 43, 858). Aus Diphenylketen-methylimid beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* 4, 892). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166,5° (korr.) (VAN A.), 164,5° (ST., H.). Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Wasser, löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Pyridin, leicht löslich in warmem Benzol (VAN A.).

Diphenylessigsäure-diäthylamid $C_{18}H_{21}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzilsäure-diäthylamid mit Zinn(II)-chlorid in alkoh. Salzsäure (McKenzie, Duff, *B.* **60**, 1337). Aus Diphenylacetylchlorid und Diäthylamin in trockenem Petroläther (McK., D., *B.* **60**, 1338; vgl. Maxim, *C. r.* **182**, 1395; *A. ch.* [10] **9**, 61). — Krystallisiert aus Petroläther in Nadeln vom Schmelzpunkt 64—65° oder in Prismen vom Schmelzpunkt 67—68°; die beiden Formen lassen sich durch Umkrystallisieren aus Petroläther unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln beliebig ineinander überführen (McK., D.; vgl. Ma.). Ist nach McKenzie, Duff sehr schwer löslich in Alkohol und Petroläther, nach Maxim sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Äther, unlöslich in kaltem Ligroin und in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos (McK., D.). — Bleibt beim Kochen mit konzentrierter wäßriger oder alkoholischer Kalilauge unverändert (McK., D.).

Diphenylacetiminoäthyläther $C_{16}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. — Hydrochlorid $C_{16}H_{17}ON + HCl$. *B.* Beim Aufbewahren von Diphenylacetonitril mit Alkohol und überschüssigem Chlorwasserstoff in Petroläther im Rohr bei gewöhnlicher Temperatur (Staudinger, Rathsam, *Helv.* **5**, 653). Schmilzt bei 128—130° unter Bildung von Diphenylacetamid und Äthylchlorid. Gibt mit Alkohol in der Kälte Diphenylacetamid, Diphenylacetonitril und Diphenylessigsäure-äthylester.

Diphenylessigsäure-nitril, Diphenylacetonitril $C_{14}H_{11}N = (C_6H_5)_2CH \cdot CN$ (H 674; E I 282). *B.* Entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von Diphenylacetamid mit Thionylchlorid auf 90—105° (Hellerman, Cohn, Hoen, *Am. Soc.* **50**, 1725). Zur Bildung durch Behandlung von Diphenylacetamid mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid (H 674) vgl. Rupe, Gisiger, *Helv.* 8, 340. Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Diphenylbrommethan und Chlorcyan auf Magnesium in absol. Äther (Grignard, Ono, *Bl.* [4] **39**, 1594). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 74—75° (Gr., O.), 73,5—74° (He., C., Hoen). Kp_{16}: 184—187° (Gr., O.); Kp_{11}: 175—177° (R., Gi.); $Kp_{0,6}$: 134° (Lipp, *A.* **449**, 29). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Alkohol + Essigester + Wasser $\beta.\beta$-Diphenyl-äthylamin (Syst. Nr. 1734), Benzophenon, geringe Mengen Bis-[$\beta.\beta$-diphenyl-äthyl]-amin und andere Produkte (Rupe, Gisiger, *Helv.* 8, 340). Gibt beim Erwärmen mit Hydroxylamin in Methanol Diphenylacetamidoxim und geringe Mengen einer bei 171—172° schmelzenden Verbindung, in der vielleicht Diphenylacetamid vorliegt (Lipp, *A.* **449**, 28).

Diphenylessigsäure-hydroxylamid, Diphenylacethydroxamsäure $C_{14}H_{13}O_2N = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Diphenylessigsäure-äthylester und Hydroxylamin in Natriummethylat-Lösung (Jones, Hurd, *Am. Soc.* **43**, 2432). Beim Behandeln von Diphenylketen mit einer Lösung von Hydroxylamin in Äther + Essigester + Benzol in Wasserstoffatmosphäre (J., H., *Am. Soc.* **43**, 2433). Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Diphenylacetylchlorid mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Sodalösung (J., H.). — Nadeln (aus Essigester). F: 172° (J., H.). Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Wasser, Ligroin, Benzol, Äther und Chloroform; löslich in heißer Natronlauge, unlöslich in heißer Sodalösung (J., H.). Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (J., H.). — Gibt bei kurzer Einw. von warmem Acetanhydrid Diphenylacethydroxamsäure-acetat (J., H., *Am. Soc.* **43**, 2436); bei längerer Einw. von Acetanhydrid (J., H.) oder beim Behandeln mit überschüssigem Keten (Hurd, Cochran, *Am. Soc.* **45**, 520) entsteht O.N-Diacetyl-diphenylacethydroxamsäure. Liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid in Kalilauge Diphenylacethydroxamsäure-benzoat (J., H., *Am. Soc.* **43**, 2433). — Bildet ein grünes Kupfersalz (J., H.).

Diphenylacethydroxamsäure-acetat $C_{16}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch kurze Einw. von warmem Acetanhydrid auf Diphenylacethydroxamsäure (Jones, Hurd, *Am. Soc.* **43**, 2436). — Blättchen. F: 113—113,5°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Unlöslich in kalter Natronlauge; beim Erwärmen erfolgt Umlagerung. — Silbersalz $AgC_{16}H_{14}O_3N$. Zersetzt sich bei 103—110°. Wird durch Alkohol dunkel gefärbt.

O.N-Diacetyl-diphenylacethydroxamsäure $C_{18}H_{17}O_4N = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylacethydroxamsäure durch Einw. von überschüssigem Keten (Hurd, Cochran, *Am. Soc.* **45**, 520) oder durch 2-stdg. Einw. von warmem Acetanhydrid (Jones, Hurd, *Am. Soc.* **43**, 2436). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95,5—97,5° (J., H.). Löslich in warmem Alkohol und in Essigester, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin sowie in Natronlauge (J., H.). — Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Acetanhydrid (J., H.).

Diphenylacethydroxamsäure-benzoat $C_{21}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylacethydroxamsäure und Benzoylchlorid in Kalilauge unter Kühlung (Jones, Hurd, *Am. Soc.* **43**, 2433). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140—140,5°; zersetzt sich etwas oberhalb des Schmelzpunkts. Löslich in Aceton, Essigester, Chloroform und heißem Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser sowie in kalter Natronlauge. —

Geht beim Behandeln mit Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol + Äther oder mit Kaliumäthylat-Lösung bei —15° teils in ein nicht rein erhaltenes Kaliumsalz, teils in Benzhydrylcarbamidsäure-äthylester, Benzhydrylisocyanat und Kaliumbenzoat über; analog verläuft die Einw. von Natriumäthylat-Lösung. Das Kaliumsalz liefert beim Kochen mit Wasser N.N'-Dibenzhydrylharnstoff und andere Produkte. — Silbersalz $AgC_{21}H_{16}O_3N$. Existiert in einer stabilen farblosen und einer instabilen gelben Form; man erhält durch Einw. von wäßr. Silbernitrat-Lösung auf das Kaliumsalz in Alkohol + Äther die farblose, bei Anwendung des Natriumsalzes die gelbe Form (J., H., *Am. Soc.* **48**, 2435). — a) Farblose Form. Nadeln. Verpufft bei ca. 145°. Lagert sich bei gelindem Erwärmen unter Bildung von Benzhydrylisocyanat um. Unlöslich in Alkohol + Äther. — b) Gelbe Form. Gelber Niederschlag. Geht beim Aufbewahren, rascher beim Reiben mit einem Glasstab, in die farblose Form über. Löslich in Alkohol + Äther mit gelber Farbe. Verpufft beim Erhitzen unter Bildung von Benzhydrylisocyanat und metallischem Silber.

Diphenylacethydroxamsäure-imid bzw. **Diphenylacetamidoxim** $C_{14}H_{14}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bzw. $(C_6H_5)_2CH \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Neben Diphenylacetonitril bei der Reduktion von β.β-Dinitro-α.α-diphenyl-äthylen (E II 5, 545) mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (LIPP, *A.* **449**, 27). Aus Diphenylacetonitril beim Erwärmen mit Hydroxylamin in Methanol, neben geringen Mengen Diphenylacetamid(?) (LIPP, *A.* **449**, 28). — Schwach bläuliche Prismen oder Nadeln (aus Petroläther oder verd. Methanol). F: 138—139° (korr.). Sehr leicht löslich in warmem Chloroform, löslich in Äther (mit blauer Farbe), ziemlich schwer löslich in Petroläther. Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren, schwerer in Alkalien. Gibt mit Fehlingscher Lösung einen olivbraunen Niederschlag, mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine rotbraune Färbung. — Hydrochlorid. Krystalle. Zersetzt sich bei 190°.

Diphenylessigsäure-hydrazid, Diphenylacethydrazid $C_{14}H_{14}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (E I 282). Zur Bildung aus Diphenylessigsäure-äthylester und Hydrazinhydrat vgl. ASPELUND, *Acta Acad. Abo.* **5**, Nr. 1, S. 57; *C.* **1929** I, 2414. — $C_{14}H_{14}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 290—291°.

Diphenylessigsäure-benzylidenhydrazid, Benzaldehyd-diphenylacetylhydrazon $C_{21}H_{18}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-hydrazon und Diphenylketen in absol. Äther (SUREDA, *An. Soc. españ.* **16** [1918], 715; STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* **4**, 225). Durch Behandeln von Diphenylessigsäure-hydrazid mit Benzaldehyd in Alkohol (SU., *An. Soc. españ.* **16** [1918], 717). — Krystalle (aus Eisessig). F: 196° (SU.; ST., H.), 197° (ASPELUND, *Acta Acad. Abo.* **5**, Nr. 1, S. 58; *C.* **1929** I, 2415). Unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Eisessig (SU.).

Diphenylessigsäure-diphenylmethylenhydrazid, Benzophenon-diphenylacetylhydrazon $C_{27}H_{22}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Benzophenon-hydrazon und Diphenylketen in Benzol (SUREDA, *An. Soc. españ.* **16** [1918], 718; STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* **4**, 227). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151—152° (SU.; ST., H.). Löslich in Chloroform, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Alkohol, Petroläther und Äther (SU.).

Diphenylessigsäure-[β-acetyl-hydrazid] $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Diphenylessigsäure-hydrazid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Benzol (SCHMIDT bei ASPELUND, *Acta Acad. Abo.* **5**, Nr. 1, S. 85 Anm.; *C.* **1929** I, 2416). — F: 213° (SCH.). — Liefert beim Verschmelzen mit Phosphorpentasulfid im Vakuum 2-Methyl-5-benzhydryl-1.3.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4496) (A., *Acta Acad. Abo.* **5**, Nr. 1, S. 85). Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit überschüssigem Anilin bei 130° ergibt 3-Methyl-4-phenyl-5-benzhydryl-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3813) (A., *Acta Acad. Abo.* **5**, Nr. 1, S. 99).

Diphenylessigsäure-[β-benzoyl-hydrazid] $C_{21}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Diphenylessigsäure-hydrazid mit Benzoylchlorid in Benzol (ASPELUND, *Acta Acad. Abo.* **5**, Nr. 1, S. 58; *C.* **1929** I, 2415). — Krystalle (aus Benzol). F: 204°. Sehr schwer löslich in Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 145° 2-Phenyl-5-benzhydryl-1.3.4-oxdiazol (Syst. Nr. 4500); reagiert analog mit Phosphorpentasulfid unter Bildung von 2-Phenyl-5-benzhydryl-1.3.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4500) (A., *Acta Acad. Abo.* **5**, Nr. 1, S. 74). Beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff entstehen 2-Phenyl-5-benzhydryl-1.3.4-oxdiazol, Benzoyldiphenylacethydrazidchlorid (S. 471) und harzige Produkte (A., *Acta Acad. Abo.* **5**, Nr. 1, S. 74).

N-Methyl-N.N'-bis-diphenylacetyl-hydrazin $C_{29}H_{26}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Methylhydrazin mit Diphenylketen in Äther + Petroläther (VAN ALPHEN, *R.* **48**, 836). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 183° (korr.). Leicht löslich in warmem Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Alkohol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Pyridin, unlöslich in Wasser und Ligroin.

anti - Glyoxylsäureäthylester - diphenylacetylhydrazon $C_{18}H_{18}O_3N_2 =$ $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot N$
$\Vert$
$HC \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus anti-Glyoxylsäure-äthylester-hydrazon (E II 3, 390) und Diphenylketen in Äther unter Kühlung (STAUDINGER, HAMMET, SIEGWART, *Helv.* 4, 238). In geringer Menge neben harzigen Produkten aus syn-Glyoxylsäure-äthylester-hydrazon (E II 3, 390) und Diphenylketen bei längerem Aufbewahren oder beim Erwärmen auf dem Wasserbad (ST., H., S., *Helv.* 4, 238). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178°.

N-[α-Chlor-benzyliden]-N'-[α-chlor-β.β-diphenyl-äthyliden]-hydrazin, Benzoyldiphenylacethydrazidchlorid $C_{21}H_{16}N_2Cl_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CCl:N \cdot N:CCl \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Diphenylessigsäure-[β-benzoyl-hydrazid] mit Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff, neben anderen Produkten (ASPELUND, *Acta Acad. Abo.* 5, Nr. 1, S. 89; *C.* 1929 I, 2416). — Tafeln (aus Essigester). F: 98°. Leicht löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Äther, Essigester und Aceton, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Die alkoh. Lösung reagiert erst beim Kochen mit Silbernitrat. Liefert beim Kochen mit Hydrazin in Benzol 3-Phenyl-6-benzhydryl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. Nr. 4030) (A., *Acta Acad. Abo.* 5, Nr. 1, S. 105). Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 150° 3.4-Diphenyl-5-benzhydryl-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3817) (A., *Acta Acad. Abo.* 5, Nr. 1, S. 91).

Substitutionsprodukte und Schwefelanaloga der Diphenylessigsäure.

α - Chlor - diphenylmethan - α - carbonsäure, Diphenylchloressigsäure $C_{14}H_{11}O_2Cl =$ $(C_6H_5)_2CCl \cdot CO_2H$ (H 674; E I 282). *B.* Beim Erhitzen von Carbomethoxybenzilsäure mit Thionylchlorid (MCKENZIE, LESSLIE, *B.* 61, 160). — Die Säure und das Natriumsalz liefern bei längerem Erhitzen im Vakuum auf 125° Benzilid (Syst. Nr. 2775) (STAUDINGER, Mitarb., *B.* 58, 1087). Bei der Einw. von Sodalösung (STOLLÉ, *B.* 43 [1910], 2472) oder von 2n-Natronlauge (McK., L.) entsteht Benzilsäure. Gibt beim Kochen mit Thiophenol in Benzol α-Phenylmercapto-diphenylessigsäure (Syst. Nr. 1089) (BISTRZYCKI, RISI, *Helv.* 8, 585, 591). Liefert beim Schütteln mit Kaliumxanthogenat in Sodalösung bei Zimmertemperatur α-Äthylxanthogen-diphenylessigsäure $(C_6H_5)_2C(CO_2H) \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ (Syst. Nr. 1089) (BI., BRENKEN, *Helv.* 3, 466). — $NaC_{14}H_{10}O_2Cl$. Weißes Pulver (ST., Mitarb.).

Chlorid, Diphenylchloracetylchlorid $C_{14}H_{10}OCl_2 = (C_6H_5)_2CCl \cdot COCl$ (H 675; E I 283). Zur Darstellung aus Benzilsäure und PCl_5 (H 675) vgl. MCKENZIE, BOYLE, *Soc.* 119, 1137 [1]). — Gibt in siedendem Benzol mit 3 Mol Benzoylhydrazin α-[β-Benzoyl-hydrazino]-diphenylessigsäure-[β-benzoyl-hydrazid] (Syst. Nr. 2080), mit 1,5 Mol Benzoylhydrazin 2.6.6-Triphenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) (Syst. Nr. 4556) (VAN ALPHEN, *R.* 48, 418, 419). Liefert beim Behandeln mit 3,5 Mol Phenylmagnesiumbromid in kaltem Äther neben großen Mengen eines harzigen Produkts Diphenylketen, wenig Triphenyläthanon (E II 7, 481) und ein Öl, das bei längerem Aufbewahren 1.1.2.3.3-Pentaphenyl-cyclobutanol-(2)-on-(4) (?) (E II 8, 261) abscheidet (McK., B., *Soc.* 119, 1137—1139). Ein größerer Überschuß an Phenylmagnesiumbromid ergibt Triphenyläthanon als Hauptprodukt neben geringeren Mengen Diphenyl; bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumjodid in Äther entstehen Triphenyläthanon und harzige Produkte (McK., B.).

α - Brom - diphenylmethan - α - carbonsäure, Diphenylbromessigsäure $C_{14}H_{11}O_2Br =$ $(C_6H_5)_2CBr \cdot CO_2H$ (H 675; E I 283). Zur Bildung aus Diphenylessigsäure und Brom (H 675) vgl. BILTZ, SEYDEL, HAMBURGER-GLASER, *A.* 428, 240.

Methylester $C_{15}H_{13}O_2Br = (C_6H_5)_2CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzilsäuremethylester mit Brom und Phosphortribromid auf dem Wasserbad (CAROTHERS, *Am. Soc.* 48, 3195). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 38,5—38,8°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren auch im Dunkeln allmählich unter Abspaltung von Brom. Reagiert momentan mit einer Lösung von Silbernitrat in Acetonitril, langsamer mit kaltem absolutem Methanol. Liefert beim Kochen mit Kaliumrhodanid in Aceton α-Rhodan-diphenylessigsäuremethylester.

Diphenylthioessigsäure - S - äthylester $C_{16}H_{16}OS = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylacetylchlorid und Äthylmercaptan in verd. Natronlauge (STAUDINGER, RATHSAM, KJELSBERG, *Helv.* 3, 857). — Krystalle (aus Petroläther). F: 50°.

2. ***Diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-Benzyl-benzoesäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 676; E I 283). *B.* Aus Phthalid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, zuletzt bei 60—70° (KING, *Am. Soc.* 49, 563). Zur Bildung durch Reduktion von 2-Benzoyl-benzoesäure mit Zinkstaub und Ammoniak in Gegenwart von Kupfersulfat (E I 283) vgl.

[1]) Vgl. a. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] BILLMAN, HIDY, *Am. Soc.* 65 [1943], 760.

Barnett, Cook, Nixon, *Soc.* **1927**, 508. — F: 118° (B., C., N.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von mit Sauerstoff beladenem Platin Dodekahydro-diphenyl-carbonsäure-(2) (Willstätter, Waldschmidt-Leitz, *B.* **54**, 1423; vgl. a. Wi., W.-L., *B.* **54**, 128). Gibt beim Aufbewahren mit 90%iger Salpetersäure 6.2′-Dinitro-diphenylmethan-carbonsäure-(2) und andere Produkte (Quayle, Reid, *Am. Soc.* **47**, 2360).

Methylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 676). *B.* Aus der Säure und methylalkoholischer Salzsäure (Barnett, Cook, Nixon, *Soc.* **1927**, 508). — Kp: 320°.

Äthylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und alkoh. Salzsäure (Barnett, Cook, Nixon, *Soc.* **1927**, 508). — Kp: 325°. — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid 2.2′-Dibenzyl-benzpinakon (E II **6**, 1055) und ein öliges Produkt, das beim Erwärmen mit Chlorwasserstoff in Eisessig auf dem Wasserbad in 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-anthracen übergeht.

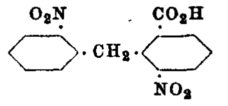
Phenylester $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Phenol und Thionylchlorid in Pyridin (Barnett, Cook, Nixon, *Soc.* **1927**, 508). — Reagiert mit Phenylmagnesiumbromid wie der Äthylester (s. o.).

Nitril, 2-Cyan-diphenylmethan $C_{14}H_{11}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$ (H 676). Gibt bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und nachfolgenden Hydrolyse 2-Benzoyl-diphenylmethan (Seidel, *B.* **61**, 2275).

4′-Fluor-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Fluor-benzyl]-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_2F = C_6H_4F\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4′-Fluor-benzophenon-carbonsäure-(2) mit verkupfertem Zinkstaub und verd. Natronlauge (Hahn, Reid, *Am. Soc.* **46**, 1648). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 148—149°.

4′-Chlor-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Chlor-benzyl]-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 20-stdg. Erwärmen von 4′-Chlor-benzophenon-carbonsäure-(2) mit verkupfertem Zinkstaub und wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbad (Barnett, Wiltshire, *Soc.* **1928**, 1823). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 2-Chlor-anthron-(9).

6.2′-Dinitro-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 3-Nitro-2-[2-nitro-benzyl]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Aufbewahren von 2-Benzyl-benzoesäure mit 90%iger Salpetersäure (Quayle, Reid, *Am. Soc.* **47**, 2360). — Krystalle (aus Eisessig). F: 163—164°. — Liefert bei der Oxydation mit siedender Chromessigsäure 6.2′-Dinitro-benzophenon-carbonsäure-(2).



3. ***Diphenyl-essigsäure-(2), o-Diphenylylessigsäure,*** o-Biphenylessigsäure $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Nitrils mit konz. Salzsäure auf 120° (v. Braun, Manz, *A.* **468**, 276). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 114°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Nitril, 2-Phenyl-benzylcyanid $C_{14}H_{11}N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von wäßrig-alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung auf 2-Phenyl-benzylbromid (v. Braun, Manz, *A.* **468**, 275). — Kp_{12}: 182°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° o-Diphenylylessigsäure.

4. ***3-Methyl-diphenyl-carbonsäure-(4), 2-Methyl-4-phenyl-benzoesäure*** $C_{14}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf eine Lösung von 1-Methyl-1-trichlor-methyl-4-phenyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4) in Eisessig und Zersetzung des Reaktionsprodukts durch Wasser (Zincke, Nassauer bei v. Auwers, Jülicher, *B.* **55**, 2183). — Blättchen (aus Benzin). F: 169—170°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther. — Gibt bei der Destillation mit gelöschtem Kalk 3-Methyl-diphenyl. Liefert bei der Oxydation mit heißer sodaalkalischer Permanganat-Lösung Diphenyl-dicarbonsäure-(3.4). — Silbersalz. Blättchen.

CH_3; $C_6H_5\cdot\langle\ \rangle\cdot CO_2H$

Methylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (Zincke, Nassauer bei v. Auwers, Jülicher, *B.* **55**, 2183). — Blättchen (aus Methanol). F: 61—63°.

3. Carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_2$.

1. ***Dibenzyl-α-carbonsäure, α.β-Diphenyl-propionsäure, Phenyl-benzyl-essigsäure, α-Phenyl-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. Inaktive Form.

Äthylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 678). Gibt bei der Einw. von Natrium in Äther ein öliges Produkt, aus dem bei der Verseifung mit Salzsäure oder alkoh. Kalilauge nur α.β-Diphenyl-propionsäure zurückerhalten wurde (Vorländer, Rack, Leister, *B.* **56**, 1131).

Benzylester $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandlung von Phenylessigsäure-benzylester mit Natriumamid in absol. Äther oder Benzol bei 0° und nachfolgende Einw. von Benzylchlorid (RAMART, HALLER, *C. r.* 178, 1587). — Gelbliches Öl. Kp_{18}: 250—255°.

Amid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 678). F: 133—134° (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 190). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β.γ-Diphenyl-propylalkohol (RAMART-LUCAS, AMAGAT, *C. r.* 184, 32; *A. ch.* [10] 8, 289).

[α.β - Diphenyl - propionyl] - glycin - äthylester $C_{19}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.β-Diphenyl-propionylchlorid (E I 285, Z. 28 v. u.) und Glycinäthylester in Äther (GRÄNACHER, *Helv.* 8, 216). — Nadeln (aus wäßr. Methanol). F: 78—79°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

α.β-Diphenyl-propionitril, α-Cyan-dibenzyl $C_{15}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (H 678). Beim Kochen mit Methanol oder Alkohol im Chlorwasserstoffstrom entstehen die entsprechenden Ester neben wenig α.β-Diphenyl-propionsäure-amid (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 190).

α.β - Dibrom - α.β - diphenyl - propionitril, α.α'-Dibrom-α-cyan-dibenzyl $C_{15}H_{11}NBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CN$ (H 678). Zur Bildung aus α-Phenyl-zimtsäure-nitril und Brom (H 678) vgl. BERTHOUD, NICOLET, *Helv.* 10, 418; *J. Chim. phys.* 25, 41. — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 138,6° (B., N., *J. Chim. phys.* 25, 41). — Spaltet in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung im Dunkeln bei 65° nur sehr wenig Brom ab. Die photochemische Zersetzung wird durch Brom sensibilisiert; Geschwindigkeit dieser Zersetzung in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung im blauen Licht bei 15° und 25°: B., N., *Helv.* 10, 417; *J. Chim. phys.* 25, 41.

2. ***Dibenzyl - carbonsäure - (2), 2-β-Phenäthyl-benzoesäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 679). *B.* Bei der Reduktion von 3-Benzyl-phthalid oder von 3-Phenyl-3.4-dihydro-isocumarin (Syst. Nr. 2467) mit Natriumamalgam und wenig Salzsäure in siedendem Alkohol (ASAHINA, ASANO, *B.* 62, 176). — F: 131—132° (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 267).

Methylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther unter Kühlung (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 267). — Dickes, stark lichtbrechendes Öl von dumpfigem Geruch. Kp_{25}: 195—196°.

α.α' - Dibrom - 4 - nitro - 2 - cyan - dibenzyl, 4 - Nitro - 2 - cyan - stilben - dibromid $C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-2-cyan-stilben und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 59). — Nadeln (aus Eisessig). F: 195° bis 197°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Benzin. — Geht beim Erwärmen mit Pyridin oder mit alkoholisch-wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung wieder in 4-Nitro-2-cyan-stilben über. Verharzt bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung.

$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_3(CN) \cdot NO_2$

3. ***1.1 - Diphenyl - äthan - carbonsäure - (2), β.β - Diphenyl - propionsäure, Benzhydrylessigsäure, β-Phenyl-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 680; E I 286). *B.* Zur Bildung aus Zimtsäure, Benzol und Aluminiumchlorid (H 680; E I 286) vgl. noch VORLÄNDER, RACK, LEISTER, *B.* 56, 1132 Anm. 2. Durch Erhitzen von Zimtsäurechlorid mit überschüssigem Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure, neben β.β-Diphenyl-propiophenon (McKENZIE, BARROW, *Soc.* 119, 72). Aus Zimtsäure und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* 47, 454). Durch Kochen von β.β-Diphenyl-propionsäure-methylanilid oder -äthylanilid mit 40%iger Bromwasserstoffsäure (MAXIM, IOANID, *Bulet. Soc. chim. România* 10, 29, 116; *C.* 1928 II, 755; 1929 I, 2162). Bei der Einw. von Benzol auf Zimtsäure-diazoniumchlorid-(4) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (KNOWLES, *Am. Soc.* 43, 896). — F: 155° (M., I.), 150° (P., Mitarb.), 149—150° (McK., B., *Soc.* 119, 72). — Liefert mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther 1.1.3.3-Tetraphenyl-propanol-(1) (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* 47, 453).

Methylester $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 680). *B.* Aus der Säure durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (VORLÄNDER, RACK, LEISTER, *B.* 56, 1132) oder durch Einw. von gesättigter methylalkoholischer Salzsäure oder von Diazomethan (HERZIG, SCHLEIFFER, *A.* 422, 328). — Krystalle (aus Petroläther); F: 56—59° (H., SCH.). Nadeln (aus Methanol); F: 48° (V., R., L.). — Reagiert mit Natrium in Äther wie der Äthylester.

Äthylester $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 680; E I 286). *B.* Beim Kochen der Säure mit alkoh. Schwefelsäure (VORLÄNDER, RACK, LEISTER, *B.* 56, 1132). — Kp_{15}: 183—185° (V., R., L.). D^{15}: 1,076 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* 118, 13). Viscosität bei 20°: V., W., *Ph. Ch.* 118, 13. Strömungsdoppelbrechung: V., W., *Phys. Z.* 25, 573; *C.* 1925 I, 617; *Ph. Ch.* 118, 13, 22, 29. — Gibt bei mehrtägiger Einw. von Natrium in absol. Äther und nachfolgender

Zersetzung mit verd. Essigsäure 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexanol-(3)-on-(4) und wenig 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexandion-(3.4) (V., R., L.).

β.β-Diphenyl-propionsäure-diäthylamid $C_{19}H_{23}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Zimtsäure-diäthylamid und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther oder besser in Toluol (MAXIM, *A. ch.* [10] 9, 106). — Blättchen (aus Ligroin). F: 76°. Kp_{10}: 225°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

β.β-Diphenyl-propionsäure-hydrazid $C_{15}H_{16}ON_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Bei längerem Kochen von β.β-Diphenyl-propionsäure-äthylester mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (SIEGLITZ, *B.* 55, 2041). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 127—128°. — Gibt mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 0° das Azid, das beim Kochen mit absol. Alkohol [β.β-Diphenyl-äthyl]-carbamidsäure-äthylester, beim Kochen mit verd. Alkohol außerdem N.N′-Bis-[β.β-diphenyl-äthyl]-harnstoff liefert.

β.β-Diphenyl-propionsäure-anisylidenhydrazid $C_{23}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β.β-Diphenyl-propionsäure-hydrazid mit Anisaldehyd in absol. Alkohol (SIEGLITZ, *B.* 55, 2041). — Nadeln (aus Eisessig). F: 196°.

4. ***1.1-Diphenyl-äthan-carbonsäure-(1), α.α-Diphenyl-propionsäure, Methyl-diphenyl-essigsäure, α-Phenyl-hydratropasäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 681; E I 286). *B.* Entsteht aus α.α-Diphenyl-propionaldehyd (vgl. H 681) auch beim Behandeln mit Ozon in Chloroform (LEBEDEW, ANDREJEWSKI, MATJUSCHKINA, *B.* 56, 2352; Ж. 54, 228) oder mit Permanganat in Sodalösung (BATEMAN, MARVEL, *Am. Soc.* 49, 2917). Entsteht aus α-Methyl-α.α-diphenyl-aceton (vgl. H 681) auch bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung bei 0° (B., M., *Am. Soc.* 49, 2919). Beim Behandeln von Kalium-diphenylessigsäuremethylester (S. 467 Z. 9 v. o.) mit Methyljodid und nachfolgenden Verseifen mit alkoh. Kalilauge (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* 5, 670). Beim Erwärmen von Carbomethoxy-dl-atrolactinsäurechlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und konz. Salzsäure (MCKENZIE, LESSLIE, *B.* 61, 161). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine äther. Suspension von α.α-Diphenyl-äthyl-kalium (ZIEGLER, SCHNELL, *A.* 437, 243). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 173—174° (McK., L.). — $Ba(C_{15}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 160° (LEB., ANDR., MAT.).

Methylester $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure durch aufeinanderfolgende Einw. von Thionylchlorid und absol. Methanol (BATEMAN, MARVEL, *Am. Soc.* 49, 2917). — Viscose Flüssigkeit. Kp_3: 149—152°. D_4^{20}: 1,1206; n_D^{20}: 1,5691. — Gibt bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid in Äther 2-Methyl-3.3-diphenyl-butanol-(2).

Äthylester $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther 2-Methyl-3.3-diphenyl-butanol-(2) (RAMART, *C. r.* 178, 1184).

Phenylester $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Diphenylketen mit Kaliumphenolat in Äther + Benzol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* 5, 675). — Öl. $Kp_{0,3}$: 78—85°.

Benzylester $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumamid auf Diphenylessigsäure-benzylester in absol. Äther und Umsetzung der Natriumverbindung mit Methyljodid in siedendem Benzol (RAMART, *C. r.* 178, 396). — Prismen. F: 71—72° (R.). Kp_{10}: 230—233°. Sehr leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol in Toluol β.β-Diphenyl-propylalkohol (R., AMAGAT, *C. r.* 179, 899; *A. ch.* [10] 8, 292).

5. ***4-Methyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, Phenyl-p-tolyl-essigsäure, 4-Methyl-diphenylessigsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende Phenyl-p-tolyl-essigsaure*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Amid $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Behandlung von linksdrehender Phenyl-p-tolyl-essigsäure (E I 287) mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad und mit Ammoniak in Äther (MCKENZIE, SMITH, *Soc.* 121, 1357). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 150,5—151,5°. $[\alpha]_D$: —2,2° (Alkohol; c = 2), —1,9° (Aceton; c = 1,6). — Wird durch sehr verdünnte alkoholische Kalilauge schnell racemisiert.

b) ***Inakt. Phenyl-p-tolyl-essigsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (H 681; E I 287). Bei der Umsetzung des Kaliumsalzes mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak und Einw. von Luft auf das Reaktionsprodukt entsteht Phenyl-p-tolyl-keton (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* 5, 677).

Benzylester $C_{22}H_{20}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von phenyl-p-tolyl-essigsaurem Natrium mit Benzylchlorid in Benzylalkohol bei 120° (RAMART, AMAGAT, *C. r.* 179, 900; *A. ch.* [10] 8, 274). — Öl. Kp_{12}: 252°. Leicht löslich in Äther, schwer

in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol β-Phenyl-β-p-tolyl-äthylalkohol (R., A., *C. r.* **179**, 901; *A. ch.* [10] 8, 292). Gibt bei der Behandlung mit Natriumamid in Äther bei 25—30° und Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Methyljodid α-Phenyl-α-p-tolyl-propionsäure-benzylester (R., A., *A. ch.* [10] 8, 277).

Amid $C_{15}H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 681). *B.* Aus inakt. Phenyl-p-tolyl-essigsäure bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Thionylchlorid und mit Ammoniak in Äthe (McKenzie, Smith, *Soc.* **121**, 1357). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 155,5—156,5°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Chloroform, schwer in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff und in kaltem Benzol, sehr schwer in Wasser.

6. ***Diphenyl - [β - propionsäure] - (2), β-[Diphenylyl-(2)]-propionsäure, 2-Phenyl-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [2-Phenyl-benzyl]-malonsäure durch Erhitzen mit Wasser (v. Braun, Manz, *A.* **468**, 276). — Krystalle (aus Wasser). F: 125°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Thionylchlorid in Schwefelkohlenstoff und Erwärmen des entstandenen Chlorids mit Aluminiumchlorid in Ligroin auf dem Wasserbad 4-Phenyl-hydrindon-(1).

7. ***3.6 - Dimethyl - diphenyl - carbonsäure-(2), 3.6-Dimethyl-2-phenyl-benzoesäure*** $C_{15}H_{14}O_2$, Formel I. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Dimethyl-fluorenon mit Kaliumhydroxyd auf 235—240° (Schaarschmidt, Herzenberg, *B.* **53**, 1397). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°. — Gibt beim Auflösen in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur wieder 1.4-Dimethyl-fluorenon. Wird durch methylalkoholische Salzsäure bei Zimmertemperatur nicht verestert. — $AgC_{15}H_{13}O_2$. Pulver.

I. (CH_3, CO_2H, C_6H_5, CH_3) II. (CO_2H, CH_2, CH_2, CH_2, CH_2)

8. ***1.2.3.4 - Tetrahydro - anthracen - carbonsäure - (9)*** $C_{15}H_{14}O_2$, Formel II. *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Anthracen-carbonsäure-(9) in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Isopropylalkohol (Meerwein, Migge, *B.* **62**, 1049). — Schwach bläulich fluorescierende Nadeln (aus Tetrachloräthylen). F: 205—206°. Zeigt im Kathodenlicht hellblaues Leuchten. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon.

Methylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_{14}H_{13}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther (Meerwein, Migge, *B.* **62**, 1049). — Prismen (aus Petroläther). F: 67—68°.

4. Carbonsäuren $C_{16}H_{16}O_2$.

1. ***1.3 - Diphenyl - propan - carbonsäure - (2), β.β'- Diphenyl-isobuttersäure, Dibenzylessigsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2H$ (H 682; E I 288). *B.* Bei tropfenweisem Zusatz von 30%igem Wasserstoffperoxyd zu einer siedenden Lösung von 1.1.4.4-Tetrabenzyl-butandion-(2.3) in Alkohol und etwas Kalilauge (Scheibler, Emden, *A.* **434**, 280). — F: 87°; Kp_{18}: 235° (Maxim, *Bl.* [4] **39**, 1024). — Bei der Umsetzung mit Thionylchlorid (E I 288) entsteht 2-Benzyl-hydrindon-(1) als Hauptprodukt, wenn man das Reaktionsprodukt zu langsam oder unter zu hohem Druck destilliert (Mills, Akers, *Soc.* **127**, 2478).

Dibenzylessigsäure-methylester $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 683). *B.* Bei der Einw. von Benzylchlorid auf Acetessigester (oder Benzylacetessigester?) in Natriummethylat-Lösung (Hill, *Soc.* **1926**, 956).

Dibenzylessigsäure-äthylester $C_{18}H_{20}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 683). *B.* Durch zweimalige Einw. von je 1 Mol Natriumäthylat und Benzylchlorid auf Acetessigester in absol. Alkohol (Mills, Akers, *Soc.* **127**, 2476). — Kp_{25}: 211° (Scheibler, Emden, *A.* **434**, 274 Anm. 1); Kp_{19}: 209° (M., A.). — Gibt bei der Einw. von Natrium oder Kalium in Äther das Natriumsalz bzw. Kaliumsalz des 1.1.4.4-Tetrabenzyl-buten-(2)-diols-(2.3) $[(C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot C(OMe)=]_2$; diese Salze geben bei der Hydrolyse mit Wasser 1.1.4.4-Tetrabenzyl-butanol-(3)-on-(2) und geringere Mengen 1.1.4.4-Tetrabenzyl-butandion-(2.3) (Sch., E., *A.* **434**, 275, 278); das Kaliumsalz gibt bei der Oxydation mit Luft und nachfolgenden Hydrolyse 1.1.4.4-Tetrabenzyl-butandion-(2.3) (Sch., *A.* **434**, 279) und setzt sich mit Äthylbromid in Äther zu 2.3-Diäthoxy-1.1.4.4-tetrabenzyl-buten-(2) (E II **6**, 1044) um (Sch., E., *A.* **434**, 278). Dibenzylessigsäure-äthylester liefert beim Erwärmen mit Natriumamid auf 85° Dibenzylacetamid und Bis-dibenzylacetamid (Sch., E., *A.* **434**, 282).

Dibenzylessigsäure-p-tolylester $C_{23}H_{22}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch aus Dibenzylessigsäure und p-Kresol (v. AUWERS, BAUM, LORENZ, *J. pr.* [2] **115**, 105). — Prismen (aus Methanol). F: 78—79°.

Dibenzylacetylchlorid $C_{16}H_{15}OCl = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot COCl$ (E I 288). Zur Bildung aus Dibenzylessigsäure und Thionylchlorid vgl. JONES, SCOTT, *Am. Soc.* **44**, 416; MILLS, AKERS, *Soc.* **127**, 2477, 2478; MAXIM, *Bl.* [4] **39**, 1025. — Kp_{18}: 202°; Kp_{11}: 192° (MA.); Kp_{17}: 203—205° (J., Sc.); Kp_{12}: 197° (MI., A.).

Dibenzylessigsäure-amid, Dibenzylacetamid $C_{16}H_{17}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 683). *B.* Zur Bildung aus dem Chlorid und Ammoniak vgl. MILLS, AKERS, *Soc.* **127**, 2477; MAXIM, *Bl.* [4] **39**, 1026. Neben Bis-dibenzylacetamid beim Erwärmen von Dibenzylessigsäure-äthylester mit Natriumamid auf 85° (SCHEIBLER, EMDEN, *A.* **484**, 282). — Liefert bei längerem Kochen mit Methylmagnesiumjodid in Äther α.α-Dibenzyl-aceton (MI., A.); reagiert analog mit Äthylmagnesiumbromid (MAXIM, *C. r.* **182**, 1395; *A. ch.* [10] **9**, 84).

Dibenzylessigsäure-methylamid $C_{17}H_{19}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid und Methylamin in mit Äther überschichteter wäßriger Lösung unter Kühlung (MAXIM, *Bl.* [4] **39**, 1026). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 89—90°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Dibenzylessigsäure-dimethylamid $C_{18}H_{21}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylamid (MAXIM, *Bl.* [4] **39**, 1026). — Krystalle. F: 45°. Kp_{16}: 229°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Dibenzylessigsäure-diäthylamid $C_{20}H_{25}ON = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Diäthylamin in Benzol (MAXIM, *C. r.* **182**, 1395; *Bl.* [4] **39**, 1027; *A. ch.* [10] **9**, 62). — Nadeln (aus Ligroin). F: 56°. Kp_{13}: 225°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser. — Reagiert nicht mit Äthyl- oder Phenylmagnesiumbromid (M., *C. r.* **182**, 1395).

Bis-dibenzylacetamid $C_{32}H_{31}O_2N = [(C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO]_2NH$. *B.* Neben Dibenzylacetamid beim Erwärmen von Dibenzylessigsäure-äthylester mit Natriumamid auf 85° (SCHEIBLER, EMDEN, *A.* **484**, 282). — F: 172—173°. Schwer löslich in Wasser.

Dibenzylessigsäure-hydroxylamid, Dibenzylacethydroxamsäure $C_{16}H_{17}O_2N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Dibenzylacetylchlorid und Hydroxylamin in trockenem Benzol erst unter Kühlung, dann bei 80° (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* **44**, 417). In geringer Menge aus Dibenzylessigsäure-äthylester und Hydroxylamin in Natriummethylat-Lösung bei 60—70° (J., Sc.). — Krystalle (aus Benzol). F: 146°. Löslich in Alkohol und Essigester, schwer löslich in kaltem Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. Löslich in Alkalilauge. — Kupfersalz. Grün.

Dibenzylacethydroxamsäure-acetat $C_{18}H_{19}O_3N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Dibenzylacethydroxamsäure und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* **44**, 418). — Krystalle (aus Benzol), Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 126°. Löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Silbersalz. Färbt sich bei 125° braun, bei 145° schwarz. Beim Erhitzen auf dem Spatel tritt Isocyanatgeruch auf. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Ammoniak. Färbt sich am Licht purpurrot. Beim Umsetzen mit Kaliumbromid in Wasser und Erwärmen entsteht N.N'-Bis-dibenzylmethyl-harnstoff.

Dibenzylacethydroxamsäure-benzoat $C_{23}H_{21}O_3N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzylacethydroxamsäure und Benzoylchlorid in verd. Alkalilauge (JONES, SCOTT, *Am. Soc.* **44**, 417). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Kaliumäthylat-Lösung und Fällen mit Äther geringe Mengen eines Kaliumsalzes, das sich beim Erhitzen unter Bildung von Kaliumbenzoat und Auftreten von Isocyanat-Geruch zersetzt und in wäßr. Lösung schon bei Zimmertemperatur in N.N'-Bis-dibenzylmethyl-harnstoff übergeht. — Silbersalz $AgC_{23}H_{20}O_3N$. Verpufft bei 143° unter Bildung von Silberbenzoat und Dibenzylmethyl-isocyanat (Syst. Nr. 1734).

Dibenzylessigsäure-azid $C_{16}H_{15}ON_3 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus Dibenzylacetylchlorid und Kaliumazid in wäßr. Aceton unterhalb 15° (POWELL, *Am. Soc.* **51**, 2438). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 51—53° (Zers.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren oder Erwärmen unter Bildung von Dibenzylmethyl-isocyanat (Syst. Nr. 1734).

Bis-[2-nitro-benzyl]-essigsäure, 2.2'-Dinitro-dibenzylessigsäure $C_{16}H_{14}O_6N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2H$ (H 683; E I 288). Zur Darstellung aus Bis-[2-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester (H 683) vgl. GABRIEL, WOLTER, *B.* **56**, 2446.

Chlorid $C_{16}H_{13}O_5N_2Cl$ = $(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2CH\cdot COCl$. *B.* Durch Erhitzen von Bis-[2-nitro-benzyl]-essigsäure mit 1 Mol PCl_5 auf dem Wasserbad (GABRIEL, WOLTER, *B.* **56**, 2446). — Krystalle (aus Benzol). F: 91—92°.

Amid $C_{16}H_{15}O_5N_3$ = $(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak in Benzol (GABRIEL, WOLTER, *B.* **56**, 2447). — Blättchen. F: 162°. Löslich in Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung und Brom und folgenden kurzen Kochen N-[2.2'-Dinitro-dibenzylmethyl]-carbamidsäure-methylester (Syst. Nr. 1734).

2. ***2.3-Diphenyl-propan-carbonsäure-(1), β.γ-Diphenyl-buttersäure*** $C_{16}H_{16}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 683; E I 288). *B.* Durch Erhitzen des Nitrils mit konz. Salzsäure auf 120° (v. BRAUN, MANZ, *A.* **468**, 266). — Liefert beim Aufbewahren mit überschüssigem Thionylchlorid in der Kälte und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 3-Phenyl-tetralon-(1).

Nitril $C_{16}H_{15}N$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Neben α-Methyl-stilben beim Behandeln von β.γ-Diphenyl-propylbromid mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (v. BRAUN, MANZ, *A.* **468**, 266). — Öl. Kp_{18}: 204—206°.

3. ***3.3-Diphenyl-propan-carbonsäure-(1), γ.γ-Diphenyl-buttersäure, β-Benzhydryl-propionsäure*** $C_{16}H_{16}O_2$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 685). *B.* Durch katalytische Hydrierung von 1.1-Diphenyl-propen-(1)-carbonsäure-(3) (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 25). — F: 105°.

4. ***1.1-Diphenyl-propan-carbonsäure-(1), α.α-Diphenyl-buttersäure, Äthyl-diphenyl-essigsäure*** $C_{16}H_{16}O_2$ = $C_2H_5\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$ (H 685; E I 289). *B.* Zur Bildung durch Oxydation von Äthyl-diphenyl-acetaldehyd mit Silberoxyd (H 685) vgl. TIFFENEAU, ORECHOW, *Bl.* [4] **29**, 429. Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf α.α-Diphenyl-propyl kalium (ZIEGLER, SCHNELL, *A.* **437**, 246). — Nadeln (aus Benzin). F: 172—173° (T., O.). — $AgC_{16}H_{15}O_2$ (Z., SCH.).

Äthylester $C_{18}H_{20}O_2$ = $C_2H_5\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von „diphenylmethylenkohlensaurem Kalium" (S. 467) mit überschüssigem Äthyljodid in Toluol + Äther (STAUDINGER, MEYER, *Helv.* **5**, 669). Beim Versetzen von Diphenylketen mit Kaliumäthylat in Benzol + Äther und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Äthyljodid (ST., M., *Helv.* **5**, 672). — $Kp_{0,2}$: 137—140°.

5. ***β-Phenyl-β-o-tolyl-propionsäure, β-o-Tolyl-hydrozimtsäure*** $C_{16}H_{16}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-o-Tolyl-zimtsäure durch Reduktion (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 289). — Krystalle. F: 129°.

Chlorid $C_{16}H_{15}OCl$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COCl$. Kp_{16}: 189° (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 289). — Liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 3-o-Tolyl-hydrindon-(1).

6. ***β-Phenyl-β-m-tolyl-propionsäure, β-m-Tolyl-hydrozimtsäure*** $C_{16}H_{16}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-m-Tolyl-zimtsäure durch Reduktion (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 285). — Tafeln. F: 109°. Kp_{13}: 206—210°.

Chlorid $C_{16}H_{15}OCl$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COCl$. Kp_{16}: 200° (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 286). — Liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 5-Methyl-3-phenyl-hydrindon-(1).

7. ***β-Phenyl-β-p-tolyl-propionsäure, β-p-Tolyl-hydrozimtsäure*** $C_{16}H_{16}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 685). *B.* Aus β-p-Tolyl-zimtsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 291). — F: 140°. Kp_{14}: 230—232°.

Äthylester $C_{18}H_{20}O_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hydrierung von β-p-Tolyl-zimtsäure-äthylester in Gegenwart von Nickel unter Druck (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 295). — F: 41°. Kp_{14}: 205—207°.

Chlorid $C_{16}H_{15}OCl$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COCl$. Kp_{14}: 194° (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 291). — Liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 3-p-Tolyl-hydrindon-(1).

8. ***α-Phenyl-α-p-tolyl-propionsäure, Methyl-phenyl-p-tolyl-essigsäure*** $C_{16}H_{16}O_2$ = $\frac{CH_3\cdot C_6H_4}{C_6H_5}{>}C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Benzylesters mit alkoh. Natronlauge oder Kalilauge auf dem Wasserbad (RAMART, AMAGAT, *C. r.* **179**, 901; *A. ch.* [10] **8**, 275). — Krystalle (aus Alkohol). F: 128—129°. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol.

Benzylester $C_{23}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von Phenyl-p-tolyl-essigsäure-benzylester mit Natriumamid und Methyljodid in absol. Äther (RAMART, AMAGAT, *C. r.* 179, 900; *A. ch.* [10] 8, 275, 277). — Gelbliches, sehr viscoses Öl. Kp_{12}: 252°.

Amid $C_{16}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei aufeinanderfolgender Behandlung der Säure mit Thionylchlorid und mit konz. Ammoniak (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 276). — Krystalle (aus Äther). F: 85—86°. Leicht löslich in Äther. — Gibt bei zweimaliger Reduktion mit Natrium und Alkohol β-Phenyl-β-p-tolyl-propylamin und ein Gemisch neutraler Produkte, das bei der Vakuumdestillation in Gegenwart von Phosphorpentoxyd einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$ (Kp_{12}: 175—180°) liefert (R., A., *A. ch.* [10] 8, 295, 324).

9. ***4.4'-Dimethyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, 4.4'-Dimethyl-diphenylessigsäure, Di-p-tolyl-essigsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO_2H$ (H 685). *B.* Aus den öligen Produkten, die beim Erhitzen von 2.2.2-Trichlor- oder 2.2.2-Tribrom-1.1-di-p-tolyl-äthan mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 180—200° entstehen, durch mehrstündige Einw. von konz. Salzsäure (HARRIS, FRANKFORTER, *Am. Soc.* 48, 3148). Durch Oxydation von Di-p-tolyl-acetaldehyd mit feuchtem Silberoxyd in 96%igem Alkohol im Rohr bei 100° (DANILOW, VENUS-DANILOWA, *B.* 59, 1037; Ж. 57, 434). Bei der Einw. von Wasser auf Di-p-tolyl-keten (GILMAN, ADAMS, *R.* 48, 465). Neben dem Amid (s. u.) beim Erhitzen von Di-p-tolyl-malonsäure-diäthylester mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung unter Druck auf 106—108° (DOX, THOMAS, *Am. Soc.* 45, 1814).

Äthylester $C_{18}H_{20}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 685). *B.* Aus Di-p-tolyl-keten und Alkohol (GILMAN, ADAMS, *R.* 48, 465).

Amid $C_{16}H_{17}ON = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei Di-p-tolyl essigsäure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190° (DOX, THOMAS, *Am. Soc.* 45, 1814). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

5. Carbonsäuren $C_{17}H_{18}O_2$.

1. ***1.4-Diphenyl-butan-carbonsäure-(2), γ-Phenyl-α-benzyl-buttersäure, Benzyl-β-phenäthyl-essigsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (E I 290). Die Konstitution der H 686 unter dieser Formel beschriebenen Verbindung ist nicht aufgeklärt. — *B.* Durch Hydrierung von α-Benzyl-β-benzyliden-propionsäure in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2586). Aus 1-Brom-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester(?) (S. 490) durch Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol und Verseifung mit alkoh. Kalilauge (ST., SCH., *B.* 60, 2585). — Prismen (aus Petroläther). F: 55—57° (ST., SCH.), 54° (LEUCHS, *B.* 61, 145). Kp_{12}: 233—234° (L.). — Gibt bei aufeinanderfolgendem Umsetzen mit PCl_5 in Chloroform, Erhitzen des Reaktionsprodukts auf dem Wasserbad, Destillieren unter vermindertem Druck und Behandeln mit Ammoniak in Äther + Petroläther 2-Benzyl-tetralon-(1) und geringere Mengen Benzyl-β-phenäthyl-essigsäure-amid (s. u.) (L.).

Chlorid $C_{17}H_{17}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COCl) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (E I 290). Kp_{15}: 198—202° (v. BRAUN, *B.* 61, 441). — Gibt bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, zuletzt auf dem Wasserbad, 2-Benzyl-tetralon-(1).

Amid $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Benzol). F: 133—134° (LEUCHS, *B.* 61, 145).

2. ***2.4-Diphenyl-butan-carbonsäure-(1), β.δ-Diphenyl-n-valeriansäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Wasserstoff auf das Enol-lacton der β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure (Syst. Nr. 2468) in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in Aceton (MANNICH, BUTZ, *B.* 62, 462). In geringer Menge durch Reduktion von β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure mit amalgamiertem Zink und wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure, zuletzt bei Siedetemperatur (M., B.). — Nadeln (aus 60%igem Aceton). F: 109—110°. Ziemlich leicht löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther. Leicht löslich in Sodalösung.

3. ***1-Phenyl-3-m-tolyl-propan-carbonsäure-(2), 3-Methyl-dibenzylessigsäure,*** Benzyl-m-xylyl-essigsäure $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-dibenzylmalonsäure über den Schmelzpunkt (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 287). — F: 67—68°. — Liefert bei der Umsetzung mit Thionylchlorid und Behandlung des entstandenen Chlorids mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, zuletzt auf dem Wasserbad, 5-Methyl-2-benzyl-hydrindon-(1).

4. ***1-Phenyl-3-p-tolyl-propan-carbonsäure-(2), 4-Methyl-dibenzylessigsäure,*** Benzyl-p-xylyl-essigsäure $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.*

Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 293). — Krystalle (aus Petroläther). F: 88—89°. Kp_{13}: 235—237°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Thionylchlorid und mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff ein nicht einheitliches Keton $C_{17}H_{16}O$.

Amid $C_{17}H_{19}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. F: 131° (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 293), 134° (v. B., HAMANN, *B.* 65 [1932], 1583).

5. ***1.2-Diphenyl-butan-carbonsäure-(2), α-Phenyl-α-benzyl-buttersäure, Äthyl-phenyl-benzyl-essigsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt das Amid (s. u.) 24 Stdn. mit Chlorwasserstoff-Eisessig und einigen Tropfen Wasser im Rohr auf 180° (BLONDEAU, *C. r.* 174, 1425; *A. ch.* [10] 2, 16). — Prismen (aus Alkohol). F: 140°. Schwer löslich in Äther und Essigester, sehr schwer in Alkohol und Benzol. — Natriumsalz $NaC_{17}H_{17}O_2$. Das unbeständige Hydrat krystallisiert in Nadeln.

Methylester $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad und Erwärmen des Chlorids mit überschüssigem Methanol und Pyridin (BLONDEAU, *C. r.* 174, 1425; *A. ch.* [10] 2, 17). — Krystalle. F: 61°. Kp_{16}: 196—197° (unter geringer Zersetzung).

Amid $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Hydrolyse des Nitrils mit 85%iger Schwefelsäure bei 100° oder besser mit Kaliumhydroxyd in siedendem Isoamylalkohol (BLONDEAU, *C. r.* 174, 1425; *A. ch.* [10] 2, 15). — Krystalle. F: 119°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Essigester. — Liefert bei 24-stdg. Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Eisessig und einigen Tropfen Wasser im Rohr auf 180° die Säure (s. o.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-Phenyl-β-benzyl-butylalkohol und geringe Mengen β-Phenyl-β-benzyl-butylamin (BL., *C. r.* 174, 1426; *A. ch.* [10] 2, 24, 26).

Nitril $C_{17}H_{17}N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus α-Äthyl-benzylcyanid beim Behandeln mit Natriumamid und Benzylchlorid in Äther unter Kühlung (BLONDEAU, *C. r.* 174, 1425; *A. ch.* [10] 2, 10). — Sehr viscose Flüssigkeit. Kp_{17}: 201° (unkorr.). — Verseifung s. im vorangehenden Artikel. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.2-Diphenyl-butan und wenig β-Phenyl-β-benzyl-butylamin (BL., *A. ch.* [10], 2, 38).

6. ***1.1-Diphenyl-butan-carbonsäure-(2), α-Äthyl-β.β-diphenyl-propionsäure, α-Benzhydryl-buttersäure, Äthyl-benzhydryl-essigsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Amid $C_{17}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 687). *B.* Neben 1.1-Diphenyl-butan beim Kochen von α-Äthyl-β.β-diphenyl-propiophenon mit Natriumamid in Xylol (ALBESCO, *A. ch.* [9] 18, 257). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151°. Löslich in Alkohol und Äther.

7. ***2-Methyl-1.1-diphenyl-propan-carbonsäure-(3), β-Methyl-γ.γ-diphenyl-buttersäure, β-Benzhydryl-buttersäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch katalytische Hydrierung von β-Diphenylmethylen-buttersäure (ZIEGLER, Mitarb., *A.* 473, 25). — F: 113°.

8. ***2-Methyl-1.1-diphenyl-propan-carbonsäure-(2), α.α-Dimethyl-β.β-diphenyl-propionsäure, α-Benzhydryl-isobuttersäure, Dimethyl-benzhydryl-essigsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (H 687). *B.* Durch Verseifung des Amids mit alkoh. Kalilauge (ALBESCO, *A. ch.* [9] 18, 248). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von α.α-Dimethyl-β.β-diphenyl-propiophenon mit Natriumamid in Xylol (RAMART, A., *C. r.* 174, 1290; A., *A. ch.* [9] 18, 247).

Amid $C_{17}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von α.α-Dimethyl-β.β-diphenyl-propiophenon mit Natriumamid in Xylol, neben anderen Produkten (RAMART, ALBESCO, *C. r.* 174, 1290; A., *A. ch.* [9] 18, 246, 248). Durch Behandeln der Säure mit Thionylchlorid und Umsetzung des Chlorids mit Ammoniak in absol. Äther (A., *A. ch.* [9] 18, 249). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 122°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer löslich in Ligroin.

9. ***1.1-Diphenyl-butan-carbonsäure-(1), α.α-Diphenyl-n-valeriansäure, Propyl-diphenyl-essigsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Propyl-diphenyl-acetaldehyd mit Chromtrioxyd in Eisessig unter Kühlung (DANILOW, Ж. 52, 393, 396; *C.* 1923 III, 1018). Aus Propyl-diphenyl-acetaldoxim durch 5-stdg. Kochen mit Acetanhydrid und längeres Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Chlorwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 200° (D.). — Plättchen (aus Alkohol). F: 155,5°. Löslich in siedendem Ligroin, leicht löslich in Alkohol. — Ammoniumsalz. Krystallinisch. Löslich in Wasser. Wird durch warmes Wasser teilweise hydrolysiert. — $AgC_{17}H_{17}O_2$. Voluminöser Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_{17}H_{17}O_2)_2 + 2H_2O$. Löslich in Wasser.

Benzylester $C_{24}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Propyl-diphenyl-essigsäure und Benzylbromid in Toluol auf dem Wasserbad (DANILOW, Ж. 52, 398; *C.* 1923 III, 1017). — Krystalle (aus Benzin). F: 68—69°.

Amid $C_{17}H_{19}ON = (C_6H_5)_2C(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 102° (DANILOW, Ж. 52, 399; *C.* 1923 III, 1017). Leicht löslich in Alkohol.

10. ***2-Methyl-1.1-diphenyl-propan-carbonsäure-(1), α.α-Diphenyl-isovaleriansäure, Isopropyl-diphenyl-essigsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$ (E I 291). *B.* Durch Verseifung des Benzylesters mit alkoh. Kalilauge (RAMART, *C. r.* 178, 397). Aus Methyl-[α.α-diphenyl-isobutyl]-äther und aus α.α-Dimethyl-β.β-diphenyl-äthylen bei 2—3-tägigem Schütteln mit Kalium-Natrium-Legierung in Äther und nachfolgendem Einleiten von Kohlendioxyd (ZIEGLER, COLONIUS, SCHÄFER, *A.* 473, 51, 52). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 168—169° (Z., C., SCH.).

Benzylester $C_{24}H_{24}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Diphenylessigsäure-benzylester mit Natriumamid in Äther und anschließenden Kochen mit Isopropyljodid in Benzol (RAMART, *C. r.* 178, 396). — F: 73—74°. Kp_2: 225°.

Nitril $C_{17}H_{17}N = (CH_3)_2CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CN$ (E I 291). Blättchen (aus Alkohol). F: 59° (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *Bl.* [4] 43, 327).

11. ***1-Phenyl-1-p-tolyl-propan-carbonsäure-(3), γ-Phenyl-γ-p-tolyl-buttersäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Nitrils (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 296). — Kp_{14}: 238—239°.

Chlorid $C_{17}H_{17}OCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. Kp_{14}: 205—208° (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 296). — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 4-p-Tolyl-tetralon-(1).

Nitril $C_{17}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-1-phenyl-1-p-tolyl-propan mit Kaliumcyanid (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 295). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 211—222°.

6. Carbonsäuren $C_{18}H_{20}O_2$.

1. ***1.5-Diphenyl-pentan-carbonsäure-(2), δ-Phenyl-α-benzyl-n-valeriansäure, Benzyl-[γ-phenyl-propyl]-essigsäure*** $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzyl-[γ-phenyl-propyl]-malonsäure durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum (v. BRAUN, MANZ, *A.* 468, 268). — Zähes Öl. Kp_{13}: 243—245°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Thionylchlorid und mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 2-[γ-Phenyl-propyl]-indanon-(1).

2. ***1.5-Diphenyl-pentan-carbonsäure-(3), Di-β-phenäthyl-essigsäure*** $C_{18}H_{20}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Di-β-phenäthyl-malonsäure beim Erhitzen auf 200—210° (LEUCHS, *A.* 461, 44). — Tafeln (aus Petroläther). F: 49—50°. Kp_{15}: 243—245°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit PCl_5 in Chloroform, Erhitzen auf 100°, Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck und Behandeln mit Ammoniak 2-β-Phenäthyl-tetralon-(1) und geringe Mengen Di-β-phenäthyl-essigsäure-amid.

Amid $C_{18}H_{21}ON = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Benzol). F: 164° bis 165° (LEUCHS, *A.* 461, 44). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther.

3. ***2.2-Dimethyl-1.1-diphenyl-propan-carbonsäure-(1), β.β-Dimethyl-α.α-diphenyl-buttersäure, tert.-Butyl-diphenyl-essigsäure*** $C_{18}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Natrium-tert.-butyl-diphenyl-methyl (Syst. Nr. 2357) (CONANT, BIGELOW, *Am. Soc.* 50, 2045). — Krystalle (aus wäßr. Methanol). F: 160°.

4-Nitro-benzylester $C_{25}H_{25}O_4N = (CH_3)_3C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 77° (CONANT, BIGELOW, *Am. Soc.* 50, 2045).

7. Carbonsäuren $C_{19}H_{22}O_2$.

1. ***1.6-Diphenyl-hexan-carbonsäure-(3), β-Phenäthyl-[γ-phenyl-propyl]-essigsäure*** $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von β-Phenäthyl-[γ-phenyl-propyl]-malonsäure im Vakuum (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 62, 240). — Dickflüssiges Öl. Kp_{16}: 263—265°.

Äthylester $C_{21}H_{26}O_2 = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Ziemlich zähflüssiges Öl. Kp_{18}: ca. 253—255° (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **62**, 240). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ε-Phenyl-β-[β-phenäthyl]-n-amylalkohol (E II **6**, 653).

2. ***4-Methyl-2.4-diphenyl-pentan-carbonsäure-(2), α.γ-Dimethyl-α.γ-diphenyl-n-valeriansäure*** $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Isopropenylbenzol auf α-Phenyl-isopropyl-kalium in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in die entstandene rotbraune Lösung (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 23). — Ölig. — $AgC_{19}H_{21}O_2$.

3. ***2.3-Dimethyl-1.3-diphenyl-butan-carbonsäure-(1), β.γ-Dimethyl-α.γ-diphenyl-n-valeriansäure*** $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Propenylbenzol auf α-Phenyl-isopropyl-kalium in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in die entstandene braunrote Lösung (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 23). — Nadeln (aus Benzin). F: 146—147°. — $AgC_{19}H_{21}O_2$.

4. ***1.2-Diphenyl-hexan-carbonsäure-(1), α.β-Diphenyl-önanthsäure*** $C_{19}H_{22}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von Stilben mit Lithiumbutyl in Äther und Einw. von Kohlendioxyd auf das Reaktionsgemisch (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 35). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 102°.

5. ***1.1-Diphenyl-hexan-carbonsäure-(1), α.α-Diphenyl-önanthsäure, n-Amyl-diphenyl-essigsäure*** $C_{19}H_{22}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von α.α-Diphenyl-äthylen mit Lithiumbutyl in Benzol und Einw. von Kohlendioxyd auf das Reaktionsgemisch (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 32; Z., D.R.P. 487727; *C.* **1930** I, 2006; *Frdl.* **16**, 71). Beim Behandeln von 1-Methoxy-1.1-diphenyl-hexan mit Kalium-Natrium-Legierung in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in die Reaktions-Lösung (Z., Mitarb., *A.* **473**, 32). — Krystalle (aus Benzin). F: 104—105°. — $AgC_{19}H_{21}O_2$.

8. Carbonsäuren $C_{20}H_{24}O_2$.

Bis-[tert.-butyl-acetylenyl]-phenyl-essigsäure $C_{20}H_{24}O_2 = [(CH_3)_3C\cdot C{:}C]_2C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 1.1.2.2-Tetrakis-[tert.-butyl-acetylenyl]-1.2-diphenyl-äthan mit Kalium-Natrium-Legierung oder besser mit flüssigem 40%igem Natriumamalgam in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ROSSANDER, MARVEL, *Am. Soc.* **51**, 935). Beim Schütteln von Bis-[tert.-butyl-acetylenyl]-phenyl-brommethan mit 40%igem Natriumamalgam oder mit Magnesium und Jod in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in die erhaltenen Lösungen (R., M.). — Krystalle (aus Petroläther oder Methanol). F: 154—156°. [JACOBSHAGEN]

9. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{13}H_8O_2$.

α-Naphthylpropiolsäure $C_{13}H_8O_2 = C_{10}H_7\cdot C{:}C\cdot CO_2H$ (H 689). *B.* Beim Behandeln von β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure-äthylester mit Brom in Schwefelkohlenstoff und Kochen des entstandenen Dibromids mit 4%iger alkoholischer Kalilauge (WEST, *Am. Soc.* **42**, 1666). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 138—139°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und in heißem Tetrachlorkohlenstoff. — Entfärbt Permanganat-Lösung, gibt aber keine definierten Produkte. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ein Säureanhydrid(?) vom Schmelzpunkt 207—209°.

2. Carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_2$.

1. ***Fluoren-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Fluoren-Gerüst mit CH_2-Brücke und $\cdot CO_2H$]

Nitril, 2-Cyan-fluoren $C_{14}H_9N = C_{13}H_9\cdot CN$ (H 690). Kp_{10}: 240° (v. BRAUN, ENGEL, *B.* **57**, 192). — Liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Nickel in Dekalin bei ca. 100° unter Druck 2-Aminomethyl-fluoren und Bis-[fluorenyl-(2)-methyl]-amin.

2. ***Fluoren-carbonsäure-(9), Diphenylenessigsäure*** $C_{14}H_{10}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2H$ (H 690; E I 291). *B.* Zur Bildung durch Einw. von Kohlendioxyd auf Fluoren-natrium vgl. noch SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 193; KLIEGL, *B.* **62**, 1329. Bildet sich auch bei der Einw. von Kohlendioxyd auf Fluoren-lithium (SCH., BE.). Beim Behandeln von fluorenhaltigem Phenanthren (aus Steinkohlenteer) mit Natrium oder α-Phenyl-isopropyl-kalium in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in das Reaktionsgemisch (SCH., BE., *A.* **463**, 88; ZIEGLER,

Bähr, *B.* **61**, 261; vgl. Jeanes, Adams, *Am. Soc.* **59** [1937], 2609). — Nadeln (aus verschiedenen Lösungsmitteln). Schmilzt je nach den Krystallisationsbedingungen und je nach der Art des Erhitzens bei 226° oder bei 232° (Sch., Be., *A.* **463**, 88, 193), zwischen 221° und 227° (Kliegl, *B.* **64** [1931], 2421), bei 224—226° oder bei 232° (J., A., *Am. Soc.* **59**, 2620). — Das Kaliumsalz liefert mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak eine gelbe Kaliumverbindung, die sich rasch unter Bildung von Fluorenon und Kohlendioxyd oxydiert (Staudinger, Meyer, *Helv.* **5**, 677). Fluoren-carbonsäure-(9) gibt mit Oxalylchlorid in Schwefelkohlenstoff eine Verbindung $C_{16}H_8O_4$ [1]) (Stollé, Luther, *B.* **58**, 317 Anm. 1).

Methylester $C_{15}H_{12}O_2 = C_{13}H_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben Difluorenyl-(9.9′)-dicarbonsäure-(9.9′)-dimethylester bei der Einw. von Diazomethan auf Fluoren-carbonsäure-(9) in Äther (Schlenk, Bergmann, *A.* **463**, 194). — Nadeln (aus Methanol). F: 63°. Kp_{14}: 193°.

Äthylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{13}H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 691; E I 292). Die Natriumverbindung reagiert mit Phenylpropiolsäure-äthylester in Äther in Wasserstoffatmosphäre unter Bildung von β-[Fluorenyl-(9)]-zimtsäure-äthylester (Ruhemann, *B.* **53**, 288).

9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-fluorenyl-(9)-ester, Diphenylenchloressigsäure-fluorenyl-(9)-ester $C_{27}H_{17}O_2Cl = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CCl\cdot CO_2\cdot HC\!\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von 9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-chlorid (H 691) mit 9-Oxy-fluoren und Pyridin in Benzol (Kliegl, Wünsch, Weigele, *B.* **59**, 638). — Krystalle (aus Eisessig). F: 209,5—210°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in warmem Essigester und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tief blauvioletter Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und 48%iger Bromwasserstoffsäure 9-Brom-fluoren und 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9). Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig im Rohr auf 150° oder beim Kochen mit Silberacetat und Eisessig entsteht 9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-fluorenyl-(9)-ester (Syst. Nr. 1090).

3. Carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_2$.

1. ***Stilben-α-carbonsäure, α.β-Diphenyl-acrylsäure, α-Phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***α-Phenyl-trans-zimtsäure, „α-Phenyl-zimtsäure“*** $C_{15}H_{12}O_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH\\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H\end{matrix}$ (H 691; E I 294). *B.* Durch Destillation von Phenyl-benzyl-glykolsäure unter gewöhnlichem Druck (Malkin, Robinson, *Soc.* **127**, 376). — F: 170° (M., R.). — Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln: Reich, van Wijck, Waelle, *Helv.* **4**, 248.

Methylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 692; E I 294). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von α-Phenyl-trans-zimtsäure-nitril in siedendem Methanol (Pfeiffer, Engelhardt, Alfuss, *A.* **467**, 182). — Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln: Reich, van Wijck, Waelle, *Helv.* **4**, 248.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 294). F: 33—34° (v. Braun, Manz, *A.* **468**, 265). Kp_{13}: 192°. — Liefert bei der Reduktion mit überschüssigem Natrium und Alkohol α-Phenyl-hydrozimtsäure, β.γ-Diphenyl-propylalkohol und 1.2-Diphenyl-propan.

Phenylester $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ (H 692). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln: Reich, van Wijck, Waelle, *Helv.* **4**, 248.

Amid $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 294). Bei der Einw. von alkal. Natriumhypochlorit-Lösung entstehen geringe Mengen Desoxybenzoin (Rinkes, *R.* **46**, 270).

α-Phenyl-trans-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{11}N = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$ (E I 294). *B.* Beim Erhitzen von α-Phenyl-trans-zimtsäure-amid mit Phosphorpentoxyd in Benzol (Pfeiffer, Engelhardt, Alfuss, *A.* **467**, 181). — Krystalle (aus Petroläther). F: 49—51° (Pf., E., A.). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methylalkoholische Lösung entsteht hauptsächlich α-Phenyl-trans-zimtsäure-methylester (Pf., E., A.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe, die sich beim Erwärmen nicht verändert (Pf., Mitarb., *J. pr.* [2] **121**, 87).

b) ***α-Phenyl-cis-zimtsäure, Allo-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH\\ \| \\ HO_2C\cdot C\cdot C_6H_5\end{matrix}$.

Allo-α-phenyl-zimtsäure-nitril, α-Phenyl-cis-zimtsäure-nitril (in der Literatur meist als α-Phenyl-zimtsäurenitril bezeichnet) $C_{15}H_{11}N = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$ (E I 295; vgl.

[1]) Die Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von Stollé, Ester (*J. pr.* [2] **132** [1932], 1) als Diphenylenoxalessigsäure-anhydrid $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix}CO\cdot O\\ \quad\ |\\CO\cdot CO\end{matrix}$ erkannt.

H 692). *B.* Beim Erhitzen von α-Phenyl-cis-zimtsäure-amid (E I 295) mit Phosphorpentoxyd in Benzol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 181). Zur Bildung aus Benzylcyanid und Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin (H 692) vgl. a. BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] **109**, 374. — F: 87° (RINKES, *R.* **89**, 707). In 100 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff lösen sich bei 0° 6,7, bei 25° ca. 20 g (BERTHOUD, NICOLET, *J. Chim. phys.* **25**, 41). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter Druck bei ca. 210° β.γ-Diphenyl-propylamin und geringe Mengen Bis-[β.γ-diphenyl-propyl]-amin (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* **60**, 2607). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff im Dunkeln und im Licht bei verschiedenen Temperaturen: BE., N., *J. Chim. phys.* **25**, 41; *Helv.* **10**, 417; BE., *Ph. Ch.* **120**, 179; *J. Chim. phys.* **26**, 337; WILLIAMS, JAMES, *Soc.* **1928**, 345. Gibt bei kurzem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine tiefviolette Lösung, die auf Zusatz von Wasser ein nicht näher untersuchtes orangerotes Phenylindenon abscheidet (PF., Mitarb., *J. pr.* [2] **121**, 87). Wird durch Methanol und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad nicht in den Ester übergeführt (PF., E., A.).

c) ***Substitutionsprodukte der α-Phenyl-zimtsäuren*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

α-[2-Nitro-phenyl]-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$ (H 693). F: 193° bis 194° (NEBER, RÖCKER, *B.* **56**, 1712).

α-[4-Nitro-phenyl]-cis-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ NC \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix}$ (H 694). Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] **121**, 86. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Behandeln mit Wasser 2-[4-Nitro-phenyl]-inden-(1)-on-(3). Wird durch Methanol und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad nicht in den Ester übergeführt.

2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \\ \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$ (H 694; E I 295). Zur Bildung aus 2-Nitro-benzaldehyd, phenylessigsaurem Natrium und Acetanhydrid (H 694) vgl. a. BAKUNIN, VITALE, *Rend. Accad. Sci. fis. Napoli* [3a] **33**, 270; *C.* **1929** I, 1455. — F: 196° bis 197°.

2-Nitro-α-phenyl-cis(?)-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$ (H 695). Zur Bildung aus 2-Nitro-benzaldehyd, Benzylcyanid und Natriumäthylat-Lösung vgl. a. BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] **109**, 366. — Zur Addition von Brom vgl. PLOTNIKOW, *J. Chim. phys.* **26**, 56; BERTHOUD, *J. Chim. phys.* **26**, 337. Reagiert nicht mit Blausäure in Gegenwart von Piperidin in Alkohol; bei 15-stdg. Kochen mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in wäßr. Alkohol mit oder ohne Zusatz von Piperidin erhielten BRAND, LOEHR eine Verbindung $C_{17}H_{13}ON_3$ (braune Nadeln aus Alkohol; F: 233°; fast unlöslich in Ligroin, löslich in anderen organischen Lösungsmitteln).

3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \\ \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$ (H 695). Zur Trennung des beim Erhitzen von 3-Nitro-benzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Acetanhydrid entstehenden Gemisches aus cis- und trans-Säure neutralisiert man das Reaktionsprodukt genau mit 20%iger Sodalösung, erwärmt vorsichtig, bis alles gelöst ist, filtriert von ausgeschiedenen Harzen ab und versetzt das Filtrat mit der 5-fachen Menge Wasser; nach einigen Stunden krystallisiert freie trans-Säure aus; das Filtrat scheidet bei fraktioniertem Ansäuern mit verd. Salzsäure fast reine cis-Säure aus (PFEIFFER, *A.* **465**, 29). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen gelblich.

3-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure, Allo-3-nitro-α-phenyl-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N = \begin{matrix} HC \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$ (H 695). Trennung von 3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Eisessig). F: 195° (PFEIFFER, *A.* **465**, 30). Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen rot.

3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 695). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-nitril in siedendem Methanol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 185).

3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-chlorid $C_{15}H_{10}O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure mit Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 183). — Krystalle (aus Ligroin). F: 93°.

3-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-chlorid $C_{15}H_{10}O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 183). — Nadeln (aus Ligroin). F: 101°.

3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-amid $C_{15}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-chlorid mit Ammoniumcarbonat (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 184). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

3-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-amid $C_{15}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 183). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176°.

3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-amid mit Phosphorpentoxyd in Benzol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 184). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 96°. — Läßt sich durch mehrstündige Einw. von siedendem Methanol und Chlorwasserstoff zu ca. 80% in den entsprechenden Methylester überführen.

3-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$ (H 696). *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-amid mit Thionylchlorid (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 183). Aus 3-Nitro-benzaldehyd und Benzylcyanid in Gegenwart von wenig Piperidin bei 130—140° (BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] **109**, 375). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (PF., E., A.; B., L.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure kein Indenon-Derivat (PF., Mitarb., *J. pr.* [2] **121**, 87). Bleibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in siedendem absolutem Methanol unverändert (PF., E., A.). Reagiert in Gegenwart von Piperidin mit Blausäure in Alkohol im Rohr bei 100° bzw. mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in siedendem verdünntem Alkohol unter Bildung von α-Phenyl-α'-[3-nitro-phenyl]-bernsteinsäure-dinitril (B., L., *J. pr.* [2] **109**, 368).

4-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure, Allo-4-nitro-α-phenyl-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N$ = $\begin{matrix} HC\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$ (H 696). Krystallisiert aus Benzol mit $^1/_2C_6H_6$ (vgl. H 696) (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 185). Schmilzt benzolhaltig bei 100—120° unter Gasentwicklung, lösungsmittelfrei bei 142—143°.

4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{13}O_4N$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{matrix}$ (H 696). *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-nitril mit Chlorwasserstoff in siedendem absolutem Methanol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 186).

4-Nitro-α-phenyl-trans(?)-zimtsäure-äthylester $C_{17}H_{15}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelbe Krystalle. Monoklin prismatisch (RANFALDI, *R. A. L.* [6] **1**, 38). F: 101° bis 102°.

4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-chlorid $C_{15}H_{10}O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure mit Phosphorpentachlorid (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 186). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 95°.

4-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-chlorid $C_{15}H_{10}O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot COCl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 185). — Nadeln (aus Ligroin). F: 88—91,5°.

4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-amid $C_{15}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-chlorid mit überschüssigem Ammoniumcarbonat auf 180° (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 186). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184°.

4-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-amid $C_{15}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 185). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208,5—210°.

4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-amid mit Phosphorpentoxyd in Benzol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 186). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122°; gibt mit der cis-Form Schmelzpunktsdepression (PF., E., A.). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methylalkoholische Lösung entsteht 4-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-methylester (PF., E., A.).

4-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-amid mit Phosphorpentoxyd in Xylol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 186). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 121—122°; gibt mit der trans-Form Schmelzpunktsdepression (PF., E., A.). — Bleibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methylalkoholische Lösung unverändert (PF., E., A.). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure kein Indenon-Derivat (PF., Mitarb., *J. pr.* [2] **121**, 87).

Die Einheitlichkeit des H 697; E I 296 beschriebenen, aus Benzylcyanid und 4-Nitrobenzaldehyd erhaltenen 4-Nitro-α-phenyl-zimtsäure-nitrils (vgl. a. BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] **109**, 375) ist fraglich (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 165); die analoge Bildung von α-Phenyl-cis-zimtsäure-nitril (S. 482) und 3-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-nitril (S. 484) läßt vermuten, daß im wesentlichen die cis-Form vorgelegen hat.

4-Chlor-α-[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure-amid $C_{15}H_{11}O_3N_2Cl = \frac{C_6H_4Cl\cdot CH}{H_2N\cdot CO\cdot C\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$. *B.* s. im folgenden Artikel. — Nadeln (aus Eisessig). F: 230° (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] **121**, 90). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich und wird beim Erwärmen unter Bildung von 5-Chlor-2-[4-nitro phenyl]-inden-(1)-on-(3) violettrot.

4-Chlor-α-[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure-nitril $C_{15}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CN$ (H 697). Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] **121**, 86, 90. — F: 182°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 4-Chlor-α-[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure-amid und geringere Mengen 5-Chlor-2-[4-nitro-phenyl]-inden-(1)-on-(3). Wird durch Methanol und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad nicht verändert.

2-Nitro-α-[4-chlor-phenyl]-trans-zimtsäure $C_{15}H_{10}O_4NCl = \frac{O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH}{C_6H_4Cl\cdot C\cdot CO_2H}$. *B.* Neben 2-Nitro-α-[4-chlor-phenyl]-cis-zimtsäure bei 24-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit 4-chlor-phenylessigsaurem Kalium und Acetanhydrid auf dem Wasserbad unter Durchleiten von trockener Luft; aus dem mit Wasser erwärmten Reaktionsgemisch scheidet sich die trans-Säure zuerst aus (NYLÉN, *B.* **53**, 159). — Gelbliche Würfel (aus Eisessig). F: 190,2—190,7° (korr.). Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Gibt kein Anilinsalz. — Ammoniumsalz. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser. — Calciumsalz. Prismen. Schwer löslich in Alkohol. — Bariumsalz. Gelbe Würfel. Löslich in Alkohol und heißem Wasser.

2-Nitro-α-[4-chlor-phenyl]-cis-zimtsäure, Allo-2-nitro-α-[4-chlor-phenyl]-zimtsäure $C_{15}H_{10}O_4NCl = \frac{O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH}{HO_2C\cdot C\cdot C_6H_4Cl}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus verd. Alkohol), F: 148,5—150° (korr.); Prismen mit 1 $CH_3\cdot CO_2H$ (aus Eisessig), die bei 104—125° schmelzen und die Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur abgeben (NYLÉN, *B.* **53**, 160). — Bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht in Benzol-Lösung sinkt der Schmelzpunkt auf 120—130°. Wird durch Jod nicht umgelagert. Entfärbt Brom und Permanganat. Liefert ein bei 124° schmelzendes Anilinsalz. — Ammoniumsalz. Leicht löslich in kaltem Wasser.

3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-trans-zimtsäure $C_{15}H_{10}O_6N_2 = \frac{O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH}{O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot CO_2H}$. *B.* In geringer Menge neben 3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure und anderen Verbindungen bei 1-stdg. Erwärmen von 4-Nitro-phenylessigsäure und 3-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin erst auf 110°, dann auf 150° (HARRISON, WOOD, *Soc.* **1926**, 580). Entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei längerem Kochen von 3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-trans-zimtsäure-amid mit einem Gemisch aus je 1 Vol. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser; wird ferner neben 3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure bei analoger Behandlung von 3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure-amid und von 3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-cis(?)-zimtsäure-nitril erhalten (H., W., *Soc.* **1926**, 1196, 1198). — Blaßgelbe Prismen (aus Äthylacetat). F: 221°. Schwer löslich in Methanol und Äthylacetat. — Gibt beim Erhitzen mit Piperidin auf 225° hochschmelzendes 3.4'-Dinitro-stilben.

3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure $C_{15}H_{10}O_6N_2 = \frac{HC\cdot C_6H_4\cdot NO_2}{O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot CO_2H}$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure-amid in konz. Schwefelsäure unter Kühlung mit Wasser, neben sehr wenig trans-Verbindung (HARRISON, WOOD, *Soc.* **1926**, 1196, 1198). Weitere Bildungen s. im vorangehenden Artikel. — Bräunliche Nadeln (aus Eisessig). F: 205,5° (H., W., *Soc.* **1926**, 580, 1198). Leicht löslich in heißem Methanol, Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Äthylacetat. — Gibt beim Erhitzen mit Piperidin auf 225° hochschmelzendes 3.4'-Dinitro-stilben.

3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-trans-zimtsäure-amid $C_{15}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4.3'-Dinitro-α'-oxy-α-cyan-dibenzyl mit ca. 90%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HARRISON, WOOD, *Soc.* **1926**, 1197). — Prismen (aus Eisessig), Tafeln (aus Nitrobenzol). F: 272,5—273,5°. In organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als die cis-Form. — Gibt bei mehrtägigem Kochen mit einem Gemisch aus je 1 Vol. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser 3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-trans-zimtsäure.

3 - Nitro - α - [4 - nitro - phenyl] - cis - zimtsäure - amid $C_{15}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-cis(?)-zimtsäurenitril mit ca. 90%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HARRISON, WOOD, *Soc.* **1926**, 1197). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird durch siedende Salzsäure nicht hydrolysiert. Liefert beim Erhitzen mit Natriumhypochlorit-Lösung in Methanol auf 80° wenig [4-Nitro-phenyl]-[3-nitro-benzyl]-keton. Gibt bei mehrtägigem Kochen mit einem Gemisch aus je 1 Vol. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser 3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure und -trans-zimtsäure. Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit in kalter konzentrierter Schwefelsäure 3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure und sehr geringe Mengen der entsprechenden trans-Säure.

3 - Nitro - α - [4 - nitro - phenyl] - cis(?) - zimtsäure - nitril, 4.3′- Dinitro - α - cyan - stilben $C_{15}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ (H 698). *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von 3-Nitro-benzaldehyd und 4-Nitro-benzylcyanid bei Gegenwart von Piperidin in Alkohol (HARRISON, WOOD, *Soc.* **1926**, 1197). Aus 4.3′-Dinitro-α′-oxy-α-cyan-dibenzyl beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder beim Auflösen in warmem Pyridin und mehrtägigem Aufbewahren (H., W.). — F: 199—200°. — Gibt beim Erwärmen mit ca. 90%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-cis-zimtsäure-amid; beim Kochen mit einem Gemisch aus je 1 Vol. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser erhält man 3-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-cis- und -trans-zimtsäure.

2.4 - Dinitro - α - [4 - nitro - phenyl] - zimtsäure - nitril, 4.2′.4′-Trinitro-α-cyan-stilben $C_{15}H_8O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzylcyanid und 2.4-Dinitro-benzaldehyd in siedendem Acetanhydrid (BENNETT, PRATT, *Soc.* **1929**, 1468). — Blaßbraune Tafeln (aus Butylalkohol). F: 149°.

NO_2
$O_2N \cdot C_6H_3 \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

2. ***Stilben - carbonsäure - (2), 2 - Styryl - benzoesäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 698). *B.* Aus Desoxybenzoin-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 74—75° oder aus 3-Phenyl-3.4-dihydro-isocumarin (Lacton der α′-Oxy-dibenzyl-carbonsäure-(2), Syst. Nr. 2467) bei 5-stdg. Erhitzen mit Alkali auf 220—230° (ASAHINA, ASANO, *B.* **62**, 177). — Wird bei weiterem Erhitzen mit Alkali auf 220—230° in Benzoesäure und o-Toluylsäure gespalten.

3. ***Stilben - carbonsäure - (4), 4 - Styryl - benzoesäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

Höherschmelzende 2 - Nitro - stilben - carbonsäure - (4) $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ (H 699; E I 297). F: 233° (STOERMER, OEHLERT, *B.* **55**, 1242). — Lagert sich bei 3-tägiger Ultraviolett-Bestrahlung der Lösung in Benzol in niedrigerschmelzende 2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4) um.

Niedrigerschmelzende 2 - Nitro - stilben - carbonsäure - (4) $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 158° (STOERMER, OEHLERT, *B.* **55**, 1242). — Geht in Gegenwart von Jod in Benzol im Sonnenlicht wieder in die höherschmelzende Form über.

Höherschmelzender 2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-methylester $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 297). F: 122° (STOERMER, OEHLERT, *B.* **55**, 1242). — Geht bei mehrtägiger Ultraviolett-Bestrahlung der Lösung in Benzol in die niedrigerschmelzende Form über. Liefert bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und wäßrig-alkoholischem Ammoniak höherschmelzenden 2-Amino-stilben-carbonsäure-(4)-methylester.

Niedrigerschmelzender 2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-methylester $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH: CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 91° (STOERMER, OEHLERT, *B.* **55**, 1242). Bildet leicht Mischkrystalle mit der höherschmelzenden Form. — Geht in Gegenwart von Jod in Benzol im Sonnenlicht in die höherschmelzende Form über. Liefert bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und wäßrig-alkoholischem Ammoniak niedrigerschmelzenden 2-Amino-stilben-carbonsäure-(4)-methylester.

2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 297). Geht bei mehrtägiger Ultraviolett-Bestrahlung der Lösung in Benzol in ein öliges Gemisch mit einer niedrigerschmelzenden Form(?) über, das beim Verseifen mit alkoh. Natronlauge höherschmelzende und niedrigerschmelzende 2 - Nitro - stilben - carbonsäure - (4) liefert (STOERMER, OEHLERT, *B.* **55**, 1242).

2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Nitro-4-cyan-stilben $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ (H 699; E I 297). Bei mehrtägiger Ultraviolett-Bestrahlung der Lösung in Chloroform entstehen sehr geringe Mengen 2-Phenyl-6-cyan-isatogen(?) (STOERMER, OEHLERT, *B.* **55**, 1241).

4. ***β.β-Diphenyl-äthylen-α-carbonsäure, β.β-Diphenyl-acrylsäure, β-Phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2C{:}CH\cdot CO_2H$ (H 699; E I 297). *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf *β.β*-Diphenyl-vinylmagnesiumbromid in Äther (LIPP, *B.* **56**, 571). — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C{:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von *β*-Oxy-*β.β*-diphenyl-propionsäure-äthylester mit 85%iger Ameisensäure auf 145—150° (RUPE, *A.* **395** [1913], 141; SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 237). — Kp_{17}: 207° (SCH., B.).

5. ***β-p-Diphenylyl-acrylsäure, Diphenyl-[β-acrylsäure]-(4), 4-Phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H$. Das von KNOWLES (*Am. Soc.* **43**, 896) erhaltene Präparat war nicht einheitlich (HEY, *Soc.* **1931**, 2478; VORLÄNDER, *B.* **68** [1935], 453); 4-Phenyl-zimtsäure schmilzt bei 224° (korr.); die Schmelze ist bis 241° (korr.) krystallinisch-flüssig (V.; vgl. H.).

6. ***9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel I (E I 298). *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Anthracen-carbonsäure-(9) in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Isopropylalkohol (MEERWEIN, MIGGE, *B.* **62**, 1047). — F: 207° (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 141, 144), 204—205° (M., M.). Leuchtet bei Kathodenstrahl-Erregung grünstichig gelb und zeigt bläuliches Nachleuchten (SCH., B.).

Die von SCHLENK, BERGMANN (*A.* **463**, 146) als *β*-9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9) beschriebene Verbindung ist als Additionsverbindung aus Anthracen-carbonsäure-(9) und 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-carbonsäure-(9) (S. 494) erkannt (BLUM-BERGMANN, *A.* **484** [1930], 30, 44; vgl. a. MEERWEIN, MIGGE, *B.* **62**, 1048).

Methylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_{11}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9) und Diazomethan (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 147). Durch Hydrierung von Anthracen-carbonsäure-(9)-methylester in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Propylalkohol (SCH., B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (MEERWEIN, MIGGE, *B.* **62**, 1047), 94—96° (SCH., B.).

7. ***9.10-Dihydro-phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel II. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Diazotieren von 2-Amino-dibenzyl-α-carbonsäure oder von 2′-Amino-dibenzyl-α-carbonsäure in schwefelsaurer Lösung und nachfolgenden Erwärmen mit Kupferpulver auf 50° (KIRCHNER, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1921**, 158, 159; *C.* **1923** I, 944). — Fast farblose Krystalle (aus Petroläther). F: 127—130°. — Gibt bei der Destillation mit Calciumoxyd unter vermindertem Druck Phenanthren.

I. (CO_2H, CH, CH_2) II. (CO_2H, $CH_2\cdot CH$) III. (CH_2, $CH_2\cdot CO_2H$) IV. ($CH_2\cdot CO_2H$, CH)

8. ***Fluoren-essigsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel III. *B.* Durch Verseifen von 2-Cyanmethyl-fluoren (v. BRAUN, ENGEL, *B.* **57**, 194). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178°.

Nitril, 2-Cyanmethyl-fluoren $C_{15}H_{11}N = C_{13}H_9\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von 2-Chlormethyl-fluoren oder 2-Brommethyl-fluoren mit Kaliumcyanid (v. BRAUN, ENGEL, *B.* **57**, 194). — Krystalle (aus Ligroin). F: 124°.

9. ***Fluoren-essigsäure-(9), Fluorenyl-(9)-essigsäure, β.β-Diphenylen-propionsäure*** $C_{15}H_{12}O_2$, Formel IV (E I 298). F: 137° (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **54**, 2135). Kp_{11}: 218—220° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **62**, 147). — Gibt beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge Fluoren (v. B., A.).

Methylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{13}H_9\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 298). *B.* Durch Reduktion von Fluorenylidenessigsäure-methylester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **54**, 2135). — Nadeln. F: 62°.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_2 = C_{13}H_9\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 298). *B.* Aus Fluorenylidenessigsäure-äthylester durch Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **54**, 2136) oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel im Autoklaven bei 230° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **62**, 147). — Kp_{16}: 207—209° (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 270); Kp_{12}: 193—194° (v. B., A.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol vorwiegend *β*-[Fluorenyl-(9)]-äthylalkohol neben Fluoren und anderen Produkten (v. B., A.).

Chlorid $C_{15}H_{11}OCl = C_{13}H_9\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Durch Behandeln von Fluoren-essigsäure-(9) mit 4 Tln. Thionylchlorid bei 100° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **62**, 148). — Kp_{13}: 194—196°. — Läßt sich durch Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff nicht cyclisieren.

Hydrazid $C_{15}H_{14}ON_2 = C_{13}H_9\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters mit Hydrazinhydrat und wenig absol. Alkohol (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **54**, 2136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188°.

Benzylidenhydrazid $C_{22}H_{18}ON_2 = C_{13}H_9\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd in siedendem absolutem Alkohol (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **54**, 2136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192°.

Azid $C_{15}H_{11}ON_3 = C_{13}H_9\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus dem Hydrazid, Natriumnitrit und Essigsäure bei 20—50° (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **54**, 2136). — Hellgelb, körnig. Zersetzt sich bei 67—68°.

2.7-Dibrom-fluoren-essigsäure-(9) $C_{15}H_{10}O_2Br_2$, Formel V. *B.* Durch Reduktion von 2.7-Dibrom-fluorenylidenessigsäure mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei Siedetemperatur (SIEGLITZ, *B.* **53**, 2245). Bei längerem Kochen von 2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren-essigsäure-(9)-äthylester mit Zink, Eisessig und konz. Salzsäure (S., JASSOY, *B.* **55**, 2035). In geringer Menge beim Kochen der Natriumverbindung des 2.7-Dibrom-fluoren-oxalylsäure-(9)-äthylesters mit Bromessigsäure-äthylester in Alkohol und folgenden Verseifen (S.). — Prismen (aus Benzol). F: 193—194° (S.).

V. Br· [Fluoren-Gerüst mit CH (9) und $CH_2\cdot CO_2H$] ·Br

Methylester $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = C_{13}H_7Br_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 2.7-Dibrom-fluorenylidenessigsäure methylester mit amalgamiertem Aluminium und feuchtem Äther (SIEGLITZ, *B.* **53**, 2246). — Nadeln (aus Methanol). F: 122—123°.

Äthylester $C_{17}H_{14}O_2Br_2 = C_{13}H_7Br_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (SIEGLITZ, *B.* **53**, 2246). — Blättchen (aus Methanol). F: 94—95° (S.), 90° (S., JASSOY, *B.* **55**, 2036), 87—88° (KROLLPFEIFFER, *A.* **480**, 220). $D_4^{99,8}$: 1,5121; $n_\alpha^{99,8}$: 1,6053; $n_D^{99,8}$: 1,6130; $n_\beta^{99,8}$: 1,6348; $n_\gamma^{99,8}$: 1,6543 (K., *A.* **480**, 222). Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Chinolin: K.

Hydrazid $C_{15}H_{12}ON_2Br_2 = C_{13}H_7Br_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters mit 90%igem Hydrazinhydrat (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **55**, 2036). — Nadeln (aus Alkohol). F: 247—248°.

Isopropylidenhydrazid $C_{18}H_{16}ON_2Br_2 = C_{13}H_7Br_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrazid und Aceton in siedendem absolutem Alkohol (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **55**, 2036). — Nadeln (aus Toluol). F: 234—235°.

Benzylidenhydrazid $C_{22}H_{16}ON_2Br_2 = C_{13}H_7Br_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **55**, 2036). — Nadeln (aus Xylol). F: 256° bis 257°.

4. Carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_2$.

1. ***1.3-Diphenyl-propen-(1)-carbonsäure-(2), α-Benzyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form (H 699; E I 298). *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form und anderen Verbindungen beim Kochen von Polyporsäure (E II 8, 514) mit 10—15%iger Kalilauge (KÖGL, BECKER, *A.* **465**, 237). In geringer Menge beim Erhitzen von Zimtsäureäthylester mit Benzolsulfonsäure-benzylester auf 130° und nachfolgenden Verseifen mit alkoh. Natronlauge (FÖLDI, *B.* **61**, 1615). α-Benzyl-zimtsäure war vielleicht auch die von RODIONOW, POSTOWSKAJA (*Am. Soc.* **51**, 846) als β-Phenyl-β-benzyliden-propionsäure beschriebene Säure (S. 489). — F: 158° (K., B.), 157—158° (F.). Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer in Petroläther und Wasser (F.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Krystalle. F: 100,5° (KÖGL, BECKER, *A.* **465**, 237). — Entfärbt Permanganat in Sodalösung. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Natronlauge Dibenzylessigsäure.

3-Nitro-1.3-diphenyl-propen-(1)-carbonsäure-(2), α-[α-Nitro-benzyl]-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH(NO_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Hydrolyse des Amids (BETTI, VIANSINO, *R. A. L.* [5] **32 I**, 565). — Nadeln. F: 118°.

Amid $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CO\cdot NH_2)\cdot CH(NO_2)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Phenyl-4-benzyliden-isoxazolon-(5) (Syst. Nr. 4284) mit Wasserstoffperoxyd in alkoh. Ammoniak (BETTI, VIANSINO, *R. A. L.* [5] **32 I**, 564). — Nadeln (aus Alkohol). F: 232°. Schwer löslich in Essigester und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Chloroform.

2. ***2.3-Diphenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), β.γ-Diphenyl-vinylessigsäure, β-Phenyl-β-benzyliden-propionsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Höherschmelzende Form (H 700). *B.* Bei der Einw. von α-Phenyl-isopropyl-kalium auf α-Methyl-stilben und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 27). — F: 168°.

Eine als β-Phenyl-β-benzyliden-propionsäure angesehene Säure (Nadeln aus Alkohol; F: 160—161°) erhielten RODIONOW, POSTOWSKAJA (*Am. Soc.* **51**, 846) beim Erhitzen von Benzylmalonsäure mit Benzaldehyd + Ammoniak oder Hydrobenzamid in Alkohol auf 100—145° bzw. auf 100—125°. Diese Verbindung ist vielleicht höherschmelzende α-Benzyl-zimtsäure (S. 488) gewesen.

3. ***1.1-Diphenyl-propen-(1)-carbonsäure-(3), γ.γ-Diphenyl-vinylessigsäure, β-Diphenylmethylen-propionsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 1.1-Diphenyl-propen-(1) mit α-Phenyl-isopropyl-kalium in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in das Reaktionsgemisch (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 24). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 112—113°. — Liefert bei der katalytischen Hydrierung γ.γ-Diphenylbuttersäure. — $AgC_{16}H_{13}O_2$.

4. ***1.1-Diphenyl-propen-(1)-carbonsäure-(2), α-Methyl-β-phenyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 300). Umwandlung in 3-Oxo-2-methyl-1-phenyl-inden erfolgt auch bei 8-stdg. Kochen mit Phosphorpentoxyd in Benzol (DE FAZI, *G.* **57**, 548).

5. ***β-Phenyl-β-o-tolyl-acrylsäure, β-o-Tolyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Phenyl-o-tolyl-keton mit Bromessigester in Gegenwart von Zink und Verseifen des entstandenen ungesättigten Esters (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 289). — F: 114°. Kp_{14}: 218—220°.

6. ***β-Phenyl-β-m-tolyl-acrylsäure, β-m-Tolyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 285). — Krystalle. F: 114°. Kp_{17}: 229—232°.

7. ***β-Phenyl-β-p-tolyl-acrylsäure, β-p-Tolyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 291). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140°.

Äthylester $C_{18}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Phenyl-p-tolyl-keton mit Bromessigester und Zink (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 291). — Kp_{14}: 205—210°.

8. ***10-Methyl-9.10-dihydro-phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{16}H_{14}O_2$, Formel I. *B.* In geringer Menge durch Erhitzen von 3-[α-Phenäthyl]-oxindol (Syst. Nr. 3187) mit Barytwasser im Autoklaven auf 170—180°, Diazotieren der entstandenen Aminosäure und nachfolgendes Erwärmen mit Kupferpulver in verd. Schwefelsäure (WINDAUS, JENSEN, SCHRAMME, *B.* **57**, 1876). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 190°.

Methylester $C_{17}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_{14}H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan (WINDAUS, JENSEN, SCHRAMME, *B.* **57**, 1877). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 64°. — Läßt sich durch Umsetzung mit Hydrazin und Abbau nach CURTIUS (über nicht isoliertes 10-Amino-9-methyl-dihydrophenanthren) in 9-Methyl-phenanthren (E II **5**, 588) überführen.

9. ***Fluoren-[β-propionsäure]-(9), β-[Fluorenyl-(9)]-propionsäure*** $C_{16}H_{14}O_2$, Formel II (E I 301). Wird nach den Angaben von MAYER (*B.* **46**, 2587) nur in geringer Menge erhalten (v. BRAUN, ANTON, *B.* **62**, 148).

Chlorid $C_{16}H_{13}OCl = C_{13}H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, ANTON, *B.* **62**, 149). — Krystalle. F: 58—59°. $Kp_{0,8}$: 180—185°. — Liefert beim Kochen mit Aluminiumchlorid in Petroläther 4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-fluoranthen (E II **7**, 451).

I. CH_3 CO_2H CH—CH

II. $CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ CH

III. $CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ Br· CH ·Br

2.7-Dibrom-fluoren-[β-propionsäure]-(9) $C_{16}H_{12}O_2Br_2$, Formel III. *B.* In geringer Menge beim Kochen der Natriumverbindung des 2.7-Dibrom-fluoren-oxalylsäure-(9)-äthylesters mit β-Brom-propionsäure-äthylester in Alkohol und folgenden Verseifen (SIEGLITZ, *B.* **58**, 2246). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 183—184°.

5. Carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_2$.

1. ***1.4-Diphenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

3.4-Dinitro-1.4-diphenyl-1-cyan-buten-(1) $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(NO_2)\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 1.4-Diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) mit N_2O_4 in absol. Äther unter Kühlung, neben 3.4(?)-Dinitro-1.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) (NEBER, PAESCHKE, *B.* **59**, 2140, 2143). — Krystalle (aus Benzol). F: 126°. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser auf 40—45° 3-Nitro-1.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3), das auch bei sehr kurzem Erwärmen kleiner Mengen mit Alkohol erhalten werden kann. Verharzt bei längerem Erwärmen mit Alkohol.

3.4(?)-Dinitro-4-phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-buten-(1) $C_{17}H_{12}O_4N_3Br = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(NO_2)\cdot CH:C(C_6H_4Br)\cdot CN$(?). *B.* Durch Einw. von N_2O_4 auf 4-Phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) in absol. Äther unter starker Kühlung (NEBER, PAESCHKE, *B.* **59**, 2149). — Geht beim Aufbewahren an der Luft oder beim Erwärmen in 3(?)-Nitro-4-phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) über.

3.4(?)-Dinitro-4-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-1-cyan-buten-(1) $C_{17}H_{12}O_4N_3Br = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(NO_2)\cdot CH:C(C_6H_4Br)\cdot CN$(?). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (NEBER, PAESCHKE, *B.* **59**, 2149). — Krystalle (aus kaltem Benzol + Ligroin). F: 128°. — Zersetzt sich rasch unter Bildung von 3(?)-Nitro-4-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3).

2. ***1.4-Diphenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1), α-Phenyl-γ-benzyl-vinylessigsäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (H 702). *B.* Bei der Einw. von α-Phenyl-isopropyl-kalium auf festes 1.4-Diphenyl-buten-(2) und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **478**, 28). — $AgC_{17}H_{15}O_2$.

3. ***1.4-Diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2), γ-Phenyl-α-benzyl-vinylessigsäure, Benzyl-styryl-essigsäure, α-Benzyl-β-benzyliden-propionsäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (H 703). F: 125—126° (STOERMER, SCHENK, *B.* **60**, 2586). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat 1.4-Diphenyl-butan-carbonsäure-(2).

1-Chlor-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2), α-[α-Chlor-benzyl]-β-benzyliden-propionsäure $C_{17}H_{15}O_2Cl = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CHCl\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der 2'-Phenyl-3'-[α-oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1') vom Schmelzpunkt 168° mit Chlorwasserstoff in Äther (STOERMER, SCHENK, *B.* **61**, 2322). — F: 155—156°. — Entfärbt Permanganat sofort, Brom erst nach längerer Zeit. Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge Benzaldehyd, trans-trans-1.4-Diphenyl-butadien-(1.3) und β-Benzyliden-propionsäure(?). Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium α-Benzyl-β-benzyliden-propionsäure.

Methylester $C_{18}H_{17}O_2Cl = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CHCl\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 98—99° (STOERMER, SCHENCK, *B.* **61**, 2322). — Entfärbt Permanganat und Bromlösung. Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge Dibenzylidenpropionsäure.

1-Brom-1.4-diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(2)-methylester (?) vom Schmelzpunkt 131° bis 132° $C_{18}H_{17}O_2Br = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CHBr\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (?)). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 2'-Phenyl-3'-[α-oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1')-methylester (F: 124—125°) mit Phosphorpentabromid in Äther (STOERMER, SCHENCK, *B.* **60**, 2586). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 131—132°. — Ist gegen Permanganat in Alkohol beständig. Entfärbt Brom in Chloroform allmählich. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und nachfolgenden Verseifung 1.4-Diphenyl-butan-carbonsäure-(2). Bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium und nachfolgenden Verseifung entsteht α-Benzyl-β-benzyliden-propionsäure. Gibt beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge Dibenzylidenpropionsäure.

4. ***2-Methyl-1.1-diphenyl-propen-(1)-carbonsäure-(3), β-Methyl-γ.γ-diphenyl-vinylessigsäure, β-Diphenylmethylen-buttersäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Kohlendioxyd auf die Reaktionsprodukte, die aus α.α-Dimethyl-β.β-diphenyl-äthylen bei der Einw. von α-Phenyl-isopropyl-kalium in Äther (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **478**, 25) oder von Kalium-Natrium-Legierung in sehr viel Äther entstehen (Z., COLONIUS, SCHÄFER, *A.* **478**, 53). — Nadeln (aus Benzin). F: 108° (Z., Mitarb.). — Liefert bei der katalytischen Hydrierung β-Methyl-γ.γ-diphenyl-buttersäure (Z., Mitarb.).

5. ***1.1-Diphenyl-buten-(1)-carbonsäure-(3), α-Methyl-γ.γ-diphenyl-vinylessigsäure, β-Diphenylmethylen-isobuttersäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von α-Phenyl-isopropyl-kalium auf 1.1-Diphenyl-buten-(1) in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **478**, 25). — Öl. — $AgC_{17}H_{15}O_2$.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] beschreiben STOERMER, KELLER (*B.* **64**, 2792) ein Stereoisomeres vom Schmelzpunkt 118—119°.

6. ***1.1-Diphenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), Allyl-diphenyl-essigsäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Verseifung des Benzylesters mit alkoh. Kalilauge (RAMART, *C. r.* 178, 397). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 142°. Sehr leicht löslich in Äther und heißem Alkohol.

Benzylester $C_{24}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Behandlung von Diphenylessigsäure-benzylester mit Natriumamid und mit Allyljodid in Äther (RAMART, *C. r.* 178, 397). — Öl. Kp_{10}: 240—242°.

Amid $C_{17}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 90—92° (RAMART, *C. r.* 178, 397).

7. ***2.3-Diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1)(?)***, Distyrinsäure $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot HC{<}\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\CH_2\end{matrix}{>}CH\cdot CO_2H$(?). *B.* In geringer Menge neben wenig Distyransäure (s. u.) und nicht näher beschriebenen ungesättigten Isomeren bei mehrstündigem Kochen von Zimtsäure mit 50%iger Schwefelsäure (STOERMER, BECKER, *B.* 56, 1443, 1445; vgl. a. FITTIG, ERDMANN, *A.* 216 [1883], 180). — Stäbchen (aus Alkohol, Chloroform oder Aceton). F: 147°. Löslich in kaltem Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalösung Benzil und geringe Mengen Benzoesäure. Gibt bei der Destillation mit Natronkalk unter 12 mm Druck festes nnd flüssiges 1.2-Diphenyl-buten-(1). — Die Salze sind (mit Ausnahme des hellgrünen Kupfersalzes) leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, schwerer in Alkohol, Äther und Petroläther und (mit Ausnahme des Kaliumsalzes) fast unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C_4H_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 72° (STOERMER, BECKER, *B.* 56, 1446).

Chlorid $C_{17}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2C_4H_5\cdot COCl$. Öl. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit (STOERMER, BECKER, *B.* 56, 1446).

Amid $C_{17}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C_4H_5\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 205° (STOERMER, BECKER, *B.* 56, 1446).

8. ***2.4-Diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1)(?)***, Distyransäure $C_{17}H_{16}O_2 = H_2C{<}\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\CH(C_6H_5)\end{matrix}{>}CH\cdot CO_2H$(?). *B.* s. oben im Artikel Distyrinsäure. — Nadeln (aus Eisessig, Chloroform oder Alkohol). F: 176° (STOERMER, BECKER, *B.* 56, 1445). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzoesäure und geringe Mengen einer bei 120° schmelzenden Substanz.

Methylester $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C_4H_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. Blättchen (aus verd. Methanol). F: 53° (STOERMER, BECKER, *B.* 56, 1446). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Chlorid $C_{17}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2C_4H_5\cdot COCl$. Öl. Sehr leicht löslich in Benzol und Petroläther (STOERMER, BECKER, *B.* 56, 1445). Empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Amid $C_{17}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C_4H_5\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (STOERMER, BECKER, *B.* 56, 1445). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther.

9. ***2-Phenyl-3-benzyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_{17}H_{16}O_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\\C_6H_5\cdot HC\end{matrix}{>}CH\cdot CO_2H$.

2^t-Phenyl-3^c-[α-brom-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1^c) $C_{17}H_{15}O_2Br$, Formel I auf S. 492. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 4^c-Amino-$2^t.3^t$-diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1^c) mit Nitrosylbromid und 48%iger Bromwasserstoffsäure in Äther unterhalb —5° (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2588). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 167°. — Beständig gegen Permanganat in Aceton. Geht beim Behandeln mit Sodalösung in das bei 112° schmelzende Lacton der 2^t-Phenyl-3^c-[α-oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1^c) (F: 168°) über. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat und bei der Einw. verschiedener Reduktionsmittel eine ungesättigte Verbindung $C_{17}H_{14}O_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{17}H_{14}O_2$. *B.* Aus 2^t-Phenyl-3^c-[α-brom-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1^c) (s. o.) bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat oder bei der Reduktion mit Zink und Eisessig, Jodwasserstoffsäure, Natriumamalgam oder amalgamiertem Aluminium (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2589). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 125—126°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton. — Entfärbt Permanganat-Lösung sofort. Addiert 1 Mol Brom.

Methylester $C_{18}H_{17}O_2Br = C_6H_5\cdot CHBr\cdot C_3H_3(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2^t-Phenyl-3^c-[α-brom-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1^c) und methylalkoholischer Salzsäure (STOERMER, SCHENCK,

B. 60, 2589). Aus dem Methylester der 2^t-Phenyl-3^c-[α-oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1^c) vom Schmelzpunkt 168° (Syst. Nr. 1090) bei vorsichtiger Behandlung mit Phosphorpentabromid (ST., SCH.). — Prismen. F: 112°. Beständig gegen kalte Sodalösung und gegen Ammoniak.

10. ***1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1-Phenyl-tetralin-carbonsäure-(2), 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2)*** $C_{17}H_{16}O_2$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von höherschmelzender oder niedrigerschmelzender γ-Phenyl-α-[α-oxy-benzyl]-buttersäure (Syst. Nr. 1089) mit 75%iger Schwefelsäure (STOERMER, SCHENCK, *B.* 61, 2321). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Äther + Petroläther). F: 150° bis 151°. Beständig gegen Permanganat.

I. $CHBr\cdot C_6H_5$; H, CO_2H, H, C_6H_5, H (Cyclopropanring)
II. C_6H_5; CH, $CH\cdot CO_2H$, CH_2, CH_2 (an Benzolring)
III. $H_2C<\frac{CH_2}{CH_2}>$ (an Benzolring) $\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

11. ***5-[2-Carboxy-benzyl]-hydrinden, 2-[Hydrindyl-(5)-methyl]-benzoesäure*** $C_{17}H_{16}O_2$, Formel III. *B.* Neben überwiegenden Mengen 3-[Hydrindyl-(5)]-phthalid bei der Reduktion von 5-[2-Carboxy-benzoyl]-hydrinden (Syst. Nr. 1300) mit Zinkstaub und Ammoniak (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMANN, *B.* 53, 1166). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt unscharf bei 115°.

12. ***Distyrensäure*** $C_{17}H_{16}O_2$ (H 703). Ist ein Gemisch aus Distyrinsäure (S. 491), Distyransäure (S. 491) und ungesättigten Säuren $C_{17}H_{16}O_2$ gewesen (STOERMER, BECKER, *B.* 56, 1440).

6. Carbonsäuren $C_{18}H_{18}O_2$.

1. ***1-Phenyl-1-p-tolyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), Allyl-phenyl-p-tolyl-essigsäure*** $C_{18}H_{18}O_2 = \frac{C_6H_5}{CH_3\cdot C_6H_4}>C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Verseifung des Benzylesters mit 15%iger alkoholischer Kalilauge (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 278). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 91°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Benzylester $C_{25}H_{24}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(C_3H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei aufeinanderfolgender Behandlung von Phenyl-p-tolyl-essigsäure-benzylester mit Natriumamid und mit Allylbromid in Äther (RAMART, AMAGAT, *A. ch.* [10] 8, 278). — Fast farblose, sehr zähe Flüssigkeit. Kp_{10}: 252°.

2. ***2.5-Diphenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_{18}H_{18}O_2 = \frac{H_2C\cdot CH(C_6H_5)}{H_2C\cdot CH(C_6H_5)}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2.5-Diphenyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (HENZE, *J. pr.* [2] 119, 168). — Krystalle (aus Petroläther). F: 119—120°. — $Ba(C_{18}H_{17}O_2)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol).

3. ***2-[2-Carboxy-benzyl]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, 6-[2-Carboxy-benzyl]-tetralin, 2-[Tetralyl-(6)-methyl]-benzoesäure*** $C_{18}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(2)]-benzoesäure mit amalgamiertem Zink und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (SCHROETER, *B.* 54, 2246; Tetralin-Ges., D.R.P. 346673; *C.* 1922 II, 1080; *Frdl.* 13, 387). — Krystalle (aus Alkohol). F: 126°.

Formel: H_2C, CH_2, H_2C, CH_2 (Ring an Benzolring) $\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

Methylester, 6-[2-Carbomethoxy-benzyl]-tetralin $C_{19}H_{20}O_2 = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{15}: 234—235° (SCHROETER, *B.* 54, 2246). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel unter Druck bei 180—200° 2-[2-Carbomethoxy-benzyl]-dekalin (?) (S. 447).

7. Carbonsäuren $C_{19}H_{20}O_2$.

2-Benzhydryl-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_{19}H_{20}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ H_2C\text{——}CH\cdot CH(C_6H_5)_2 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. SMITH, Mitarb., *Am. Soc.* 61 [1939], 9. — *B.* Beim Kochen von 6.6-Diphenyl-bicyclo-[0.2.3]-heptanon-(7) (E II 7, 457) mit alkoh. Natronlauge oder Kalilauge (STAUDINGER, RHEINER, *Helv.* 7, 16; SMITH, Mitarb., *Am. Soc.* 61, 9, 11). Bei der Hydrierung von 2-Benzhydryl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(1) bei Gegenwart von Platin in Äther (ST., RH., *Helv.* 7, 16; SM., Mitarb., *Am. Soc.* 61, 11). — Krystalle (aus Petroläther). F: 85° (ST., RH.), 95—96° (SM., Mitarb.).

8. Carbonsäuren $C_{20}H_{22}O_2$.

1. ***Cyclohexyl-diphenyl-essigsäure*** $C_{20}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(C_6H_{11})\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Cyclohexyl-diphenyl-methyl-kalium (Syst. Nr. 2357) (ZIEGLER, SCHNELL, *A.* **487**, 251). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 202—203°. — $AgC_{20}H_{21}O_2$.

2. ***2-Benzhydryl-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-Benzhydryl-hexahydro-benzoesäure*** $C_{20}H_{22}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(C_6H_5)_2 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. SMITH, Mitarb., *Am. Soc.* **61** [1939], 8; vgl. a. FARMER, FAROOQ, *Chem. and Ind.* **1937**, 1079; *Soc.* **1938**, 1928. — *B.* Beim Kochen von 7.7-Diphenyl-bicyclo-[0.2.4]-octanon-(8) (E II 7, 458) mit alkoholischer oder methylalkoholischer Alkalilauge (STAUDINGER, SUTER, *B.* **53**, 1101; F., F., *Soc.* **1938**, 1928; SM., Mitarb., *Am. Soc.* **61**, 11). — Existiert in 2 wahrscheinlich stereoisomeren Formen; bei der hier aufgeführten Bildung erhielten STAUDINGER, SUTER die niedrigerschmelzende Form (Krystallpulver aus verd. Methanol; F: 122°), SMITH, Mitarb. die höherschmelzende Form (Krystalle aus verd. Essigsäure; F: 153—155°), FARMER, FAROOQ beide Formen (F: 123° und 151—152°) nebeneinander.

10. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_2$.

1. ***p-Diphenylyl-propiolsäure*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot CO_2H$. Das Präparat von KNOWLES (*Am. Soc.* **43**, 896) ist nicht rein gewesen; p-Diphenylyl-propiolsäure schmilzt bei 175° bis 176° (HEY, *Soc.* **1931**, 2479).

2. ***Anthracen-carbonsäure-(1)*** $C_{15}H_{10}O_2$, Formel I (H 704; E I 303). Gibt mit Brom in Eisessig bei Gegenwart oder Abwesenheit von Natriumacetat 9(oder 10)-Brom-anthracen-carbonsäure-(1); in Pyridin-Lösung erhält man das entsprechende Pyridiniumbromid (BARNETT, COOK, GRAINGER, *B.* **57**, 1779). Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,50) in Eisessig und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Sodalösung oder Pyridin 9(oder 10)-Nitro-anthracen-carbonsäure-(1) (B., C., G.). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Benzol oder Xylol entsteht je nach den Bedingungen das Anhydrid oder das Chlorid (SCHOLL, DONAT, *B.* **62**, 1297, 1298). — Calciumsalz $Ca(C_{15}H_9O_2)_2$. Prismen (SCH., D., *B.* **62**, 1297). Gibt bei der Destillation mit oder ohne Zusatz von Calciumacetat Anthracen.

Phenylester $C_{21}H_{14}O_2 = C_{14}H_9\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf eine Lösung von Anthracen-carbonsäure-(1) in Phenol unter Kühlung mit Kältemischung (BARNETT, COOK, GRAINGER, *B.* **57**, 1779). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 207—209°.

Anhydrid $C_{30}H_{18}O_3 = (C_{14}H_9\cdot CO)_2O$. *B.* Durch kurzes Kochen von 2 Tln. Anthracencarbonsäure-(1) mit etwas mehr als 1 Tl. PCl_5 in m-Xylol (SCHOLL, DONAT, *B.* **62**, 1298). — Gelbe Nadeln (aus m-Xylol). F: 206°. — Gibt bei längerem Kochen mit wäßr. Ammoniak Anthracen-carbonsäure-(1).

Chlorid $C_{15}H_9OCl = C_{14}H_9\cdot COCl$ (H 705). *B.* Aus Anthracen-carbonsäure-(1) durch Erhitzen mit Thionylchlorid oder durch 3-stdg. Kochen mit 1,06 Tln. PCl_5 in Benzol (SCHOLL, DONAT, *B.* **62**, 1297, 1298).

9 (oder 10)-Brom-anthracen-carbonsäure-(1) $C_{15}H_9O_2Br$, Formel II oder III (X = Br). *B.* Durch Einw. von Brom auf Anthracen-carbonsäure-(1) in siedendem Eisessig mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat (BARNETT, COOK, GRAINGER, *B.* **57**, 1779). — Gelbe Nadeln (aus Methyläthylketon). F: 281—282° (Zers.).

I. [Anthracen mit CO_2H in 1] II. [X in 9, CO_2H in 1] III. [CO_2H in 1, X in 10] IV. [$\cdot CO_2H$ in 2]

9 (oder 10)-Nitro-anthracen-carbonsäure-(1) $C_{15}H_9O_4N$, Formel II oder III ($X = NO_2$). *B.* Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,50) auf Anthracen-carbonsäure-(1) in Eisessig und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Sodalösung oder besser mit Pyridin (BARNETT, COOK, GRAINGER, *B.* **57**, 1778). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). Zersetzt sich bei 249°.

3. ***Anthracen-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{10}O_2$, Formel IV auf S. 493 (H 705; E I 303). Liefert bei der Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff oder siedendem Eisessig 9.10-Dibrom-anthracen-carbonsäure-(2) (BARNETT, COOK, GRAINGER, *B.* 57, 1780). Gibt mit rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 60° eine Additionsverbindung, die beim Behandeln mit Pyridin in ein Gemisch von Nitroanthracencarbonsäuren übergeht.

9.10-Dibrom-anthracen-carbonsäure-(2) $C_{15}H_8O_2Br_2$, Formel V. *B.* Durch Einw. von Brom auf Anthracen-carbonsäure-(2) in Schwefelkohlenstoff oder besser in siedendem Eisessig (BARNETT, COOK, GRAINGER, *B.* 57, 1780). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 335° (Zers.).

4. ***Anthracen-carbonsäure-(9)***, Anthroesäure $C_{15}H_{10}O_2$, Formel VI (H 705; E I 303). Tiefgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 217° (Zers.) (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 146). Zeigt bei Einw. von Kathodenstrahlen gelbgrüne Fluorescenz (MEERWEIN, MIGGE, *B.* 62, 1050). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Isopropylalkohol überwiegend 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-carbonsäure-(9), wenig 9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9) sowie 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen und 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen (M., M., *B.* 62, 1048; vgl. a. SCH., B., *A.* 463, 146; BLUM-BERGMANN, *A.* 484 [1930], 30, 44).

Verbindung mit 1.2.3.4-Tetrahydro-anthracen-carbonsäure-(9) $C_{15}H_{10}O_2 + C_{15}H_{14}O_2$. *B.* Bei der Hydrierung von Anthracen-carbonsäure-(9) in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Propylalkohol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 146; BLUM-BERGMANN, *A.* 484 [1930], 30, 44). Nadeln (aus Benzin + wenig Benzol oder aus 50%iger Essigsäure). F: 190—192° (BL.-B.), 197° (SCH., B.). Gibt bei der Oxydation Anthrachinon und 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon (BL.-B., *A.* 484, 31).

V. (Br, Br, CO_2H) VI. (CO_2H) VII. (CN, Cl, Cl) VIII. (CO_2H)

Methylester $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 706). Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 111° bis 112° (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 146). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in siedendem Propylalkohol 9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9)-methylester.

1.5-Dichlor-anthracen-carbonsäure-(9)-nitril, 1.5-Dichlor-9-cyan-anthracen $C_{15}H_7NCl_2$. Formel VII. *B.* Beim Erwärmen von 1.5-Dichlor-anthracen-dibromid-(9.10) mit Kaliumcyanid und wäßr. Alkohol (BARNETT, COOK, MATTHEWS, *R.* 44, 826). — Orangefarbene Nadeln (aus Pyridin). Schmilzt bei 230—242°.

5. ***Phenanthren-carbonsäure-(3)*** $C_{15}H_{10}O_2$, Formel VIII.

Methylester $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_9 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Phenanthren-carbonsäure-(3) (H 706) und Methyljodid (FIESER, *Am. Soc.* 51, 3106). — Tafeln. F: 97°. — Liefert bei der Oxydation Phenanthrenchinon-carbonsäure-(3)-methylester.

Chlorid $C_{15}H_9OCl = C_{14}H_9 \cdot COCl$. Krystalle (aus Ligroin). F: 118° (FIESER, *Am. Soc.* 51, 3106). — Gibt bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Benzol unter Kühlung und nachfolgenden Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 3-Benzoyl-phenanthrenchinon.

6. ***Phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{10}O_2$, Formel IX (H 707; E I 304). Das durch Erhitzen mit PCl_5 auf 130° erhältliche Chlorid gibt mit 2-Methyl-naphthalin und Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan bei 100° 9-[2-Methyl-naphthoyl-(1)]-phenanthren (FIESER, DIETZ, *B.* 62, 1830).

7. ***Fluorenylidenessigsäure, β.β-Diphenylen-acrylsäure, Dibenzofulven-carbonsäure*** $C_{15}H_{10}O_2$, Formel X. *B.* Aus Fluorenyl-(9)-glykolsäure-äthylester durch Kochen mit alkoh. Natronlauge (WISLICENUS, WEITEMEYER, *B.* 54, 979) oder mit Natriumäthylat-Lösung (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 54, 2135). Durch Verseifung von Fluorenylidenessigsäure-äthylester mit alkoh. Kalilauge (S., J., *B.* 54, 2136). — Gelbe Nadeln (aus Benzol, Äther oder Toluol). F: 227—228° (Zers.) (S., J.), 222—223° (W., W.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in warmem Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig (W., W.). Löst sich in Sodalösung mit hellgelber Farbe (W., W.).

Methylester $C_{16}H_{12}O_2 = C_{13}H_8{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Fluorenylidenessigsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* 54, 2135). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther Fluoren-essigsäure-(9)-methylester.

Äthylester $C_{17}H_{14}O_2 = C_{13}H_8:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **54**, 2135). Entsteht ferner beim Erhitzen von Fluorenon mit Bromessigester und Zink in trockenem Benzol (S., J.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 77°; Kp_{13}: 248° (S., J.). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (S., J.) oder bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel im Autoklaven bei 230° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **62**, 147) Fluoren-essigsäure-(9)-äthylester.

2.7 - Dibrom - fluorenylidenessigsäure, Dibrom - dibenzofulvencarbonsäure $C_{15}H_8O_2Br_2$, Formel XI. *B.* Beim Behandeln von 2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren-essigsäure-(9) mit konz. Schwefelsäure (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **55**, 2036). Beim Kochen von 2.7-Dibrom-fluorenyl-(9)-glykolsäuremethylester oder -äthylester mit alkoholischer oder konzentrierter wäßriger Kalilauge (S., *B.* **58**, 2245). — Dunkelorangerote Nadeln (aus Toluol). F: 263° (Zers.) (S.).

[Strukturformeln IX. (CO_2H), X. ($CH\cdot CO_2H$), XI. (Br, $CH\cdot CO_2H$, Br), XII. (CO_2H, CH_3)]

Methylester $C_{16}H_{10}O_2Br_2 = C_{13}H_6Br_2:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.7-Dibrom fluorenylidenessigsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (SIEGLITZ, *B.* **58**, 2245). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 152—153°. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther 2.7-Dibrom-fluoren-essigsäure-(9)-methylester.

Äthylester $C_{17}H_{12}O_2Br_2 = C_{13}H_6Br_2:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (SIEGLITZ, *B.* **58**, 2245). Entsteht ferner beim Erhitzen von 2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren-essigsäure-(9)-äthylester auf 100° unter 18 mm Druck (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **55**, 2036). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 172—173°.

2. Carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_2$.

1. ***2-Methyl-anthracen-carbonsäure-(1)*** $C_{16}H_{12}O_2$, Formel XII. *B.* Man kocht 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) mit Zinkstaub und konz. Ammoniak, bis eine Probe mit $Na_2S_2O_4$ keine Farbvertiefung mehr zeigt (SCHOLL, DONAT, *B.* **62**, 1299). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 212,5°. Löst sich in organischen Lösungsmitteln ohne Fluorescenz, in Natronlauge mit hellgelber Farbe.

Äthylester $C_{18}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_{14}H_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und siedendem absolutem Alkohol (SCHOLL, DONAT, *B.* **62**, 1300). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 87—90°. — Liefert bei der Einw. von Chromtrioxyd bei Gegenwart von Kaliumacetat in siedendem Eisessig 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)-äthylester in mäßiger Ausbeute.

Phenylester $C_{22}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_{14}H_8\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Phenol in siedendem Benzol (SCHOLL, DONAT, *B.* **62**, 1300). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 137—140°.

Chlorid $C_{16}H_{11}OCl = CH_3\cdot C_{14}H_8\cdot COCl$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Methyl-anthracen-carbonsäure-(1) mit Thionylchlorid (SCHOLL, DONAT, *B.* **62**, 1299). — Reagiert mit Benzol und Aluminiumchlorid unter Bildung brauner, amorpher Produkte.

2. ***2-Methyl-anthracen-carbonsäure-(9 oder 10)*** $C_{16}H_{12}O_2$, Formel XIII oder XIV (E I 305). Zur Bildung aus 2-Methyl-anthracen, Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid vgl. a. BUTESCU, *Bl.* [4] **43**, 1271.

[Strukturformeln XIII. (CO_2H, CH_3), XIV. (CH_3, CO_2H), XV. (CO_2H, CH_3, Cl)]

10 (oder 9)-Chlor-2-methyl-anthracen-carbonsäure-(9 oder 10) $C_{16}H_{11}O_2Cl$, Formel XV. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 2-Methyl-anthracen mit nicht isoliertem, aus wasserfreier Oxalsäure und Phosphorpentachlorid erhaltenem Oxalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei 0° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis (BUTESCU, *Bl.* [4] **43**, 1270). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 158°. Ziemlich schwer löslich in Benzol. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 2-Methylanthrachinon.

3. Carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_2$.

1. ***1.4-Diphenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1), α-Phenyl-β-styryl-acrylsäure, α-Phenyl-cinnamylidenessigsäure*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (H 708; E I 306). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz, auch bei

Anwendung von 2 Atomen Wasserstoff, α.δ-Diphenyl-n-valeriansäure (VAVON, JAKEŠ, *C. r.* **188**, 301; *Bl.* [4] **41**, 89). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Chloroform bei 13° im Dunkeln: WILLIAMS, JAMES, *Soc.* **1928**, 345. Die bei der Einw. von nitrosen Gasen auf α-Phenyl-cinnamylidenessigsäure in Äther (vgl. H 708) entstehende Verbindung ist 1.4-Dinitro-1.4-diphenyl-butadien-(1.3) (E II 5, 590), das auch durch Einw. von N_2O_4 in Äther + Ligroin erhalten wird (NEBER, FÖHR, BAUER, *A.* **478** [1930], 201, 213).

Methylester $C_{18}H_{16}O_2$ = C_6H_5·CH:CH·CH:C(C_6H_5)·CO_2·CH_3 (H 708; E I 306). Liefert bei der Einw. von N_2O_4 in Äther unter starker Kühlung 3(?)-Nitro-1.4-diphenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-methylester (NEBER, PAESCHKE, *B.* **59**, 2148).

Chlorid $C_{17}H_{13}OCl$ = C_6H_5·CH:CH·CH:C(C_6H_5)·COCl. *B.* Durch längeres Erhitzen von α-Phenyl-cinnamylidenessigsäure mit Thionylchlorid in Benzol (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* **56**, 710). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 87—89°.

Nitril, 1.4-Diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3), Cinnamyliden-benzylcyanid $C_{17}H_{13}N$ = C_6H_5·CH:CH·CH:C(C_6H_5)·CN (H 708; E I 306). Liefert beim Behandeln mit N_2O_4 in absol. Äther unter Kühlung 3.4-Dinitro-1.4-diphenyl-1-cyan-buten-(1) und 3.4(?)-Dinitro-1.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) (NEBER, PAESCHKE, *B.* **59**, 2143).

4-Phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{12}NBr$ = C_6H_5·CH:CH·CH:C(C_6H_4Br)·CN. *B.* Aus 3-Brom-benzylcyanid und Zimtaldehyd in Natriumäthylat-Lösung (NEBER, PAESCHKE, *B.* **59**, 2149). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 124°. — Liefert bei der Einw. von N_2O_4 in absol. Äther unter starker Kühlung 3.4(?)-Dinitro-4-phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-buten-(1); bei Ausführung der Reaktion in Chloroform und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkohol erhält man 3(?)-Nitro-4-phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3).

4-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{12}NBr$ = C_6H_5·CH:CH·CH:C(C_6H_4Br)·CN. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (NEBER, PAESCHKE, *B.* **59**, 2148). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 151°. — Reagiert mit N_2O_4 analog der vorangehenden Verbindung.

4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-nitril, 4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{12}O_2N_2$ = C_6H_5·CH:CH·CH:C(C_6H_4·NO_2)·CN (H 709; E I 307). Liefert bei der Einw. von N_2O_4 in Chloroform unter starker Kühlung 3-Nitro-4-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 152°, die beim Erhitzen in 3-Nitro-4-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) übergeht (NEBER, PAESCHKE, *B.* **59**, 2148).

3(?)-Nitro-1.4-diphenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-methylester $C_{18}H_{15}O_4N$ = C_6H_5·CH:C(NO_2)·CH:C(C_6H_5)·CO_2·CH_3(?). *B.* Durch Einw. von N_2O_4 auf 1.4-Diphenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-methylester in Äther unter starker Kühlung (NEBER, PAESCHKE, *B.* **59**, 2148). — Gelbe Krystalle (aus Aceton oder Eisessig). F: 154°.

3-Nitro-1.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{12}O_2N_2$ = C_6H_5·CH:C(NO_2)·CH:C(C_6H_5)·CN. *B.* Durch Erwärmen von 3.4-Dinitro-1.4-diphenyl-1-cyan-buten-(1) mit Wasser auf 40° bis 50° und folgendes Behandeln mit Alkohol (NEBER, PAESCHKE, *B.* **59**, 2144). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 85°. — Liefert beim Behandeln mit N_2O_4 in Chloroform 3.4(?)-Dinitro-1.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) und andere Produkte. Gibt mit Kaliummethylat in Methanol eine Lösung des Salzes C_6H_5·CH(O·CH_3)·C(:NO·OK)·CH:C(C_6H_5)·CN, das beim Behandeln mit Natriumhypobromit-Lösung in 3-Brom-3-nitro-4-methoxy-1.4-diphenyl-1-cyan-buten-(1) übergeht und durch kalte verdünnte Schwefelsäure unter Bildung von Zimthydroxamsäure-β-carbonsäureamid, 3.6-Dioxo-5-phenyl-dihydro-1.2-oxazin (Syst. Nr. 4298), Benzaldehyd und anderen Produkten zersetzt wird.

3(?)-Nitro-4-phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{11}O_2N_2Br$ = C_6H_5·CH:C(NO_2)·CH:C(C_6H_4Br)·CN(?). *B.* Durch Einw. von N_2O_4 auf 4-Phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) in absol. Chloroform unter starker Kühlung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (NEBER, PAESCHKE, *B.* **59**, 2150). Aus 3.4(?)-Dinitro-4-phenyl-1-[3-brom-phenyl]-1-cyan-buten-(1) beim Aufbewahren an der Luft und beim Erwärmen (N., P.). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 108°.

3(?)-Nitro-4-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{11}O_2N_2Br$ = C_6H_5·CH:C(NO_2)·CH:C(C_6H_4Br)·CN(?). *B.* Durch spontane Zersetzung von 3.4(?)-Dinitro-4-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-1-cyan-buten-(1) (NEBER, PAESCHKE, *B.* **59**, 2149). Bei der Einw. von N_2O_4 auf 4-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) in Chloroform unter starker Kühlung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkohol (N., P.). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 150°.

3-Nitro-4-phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CH:C(NO_2)\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von N_2O_4 auf 4-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-1-cyan-butadien-(1.3) in Chloroform unter starker Kühlung (NEBER, PAESCHKE, *B.* **59**, 2148; N., FÖHR, BAUER, *A.* **478**, 203). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 200° (N., P.).

3.4(?)-Dinitro-1.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{11}O_4N_3 = C_6H_5\cdot C(NO_2):C(NO_2)\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN(?)$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-1.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) mit N_2O_4 in Chloroform (NEBER, PAESCHKE, *B.* **59**, 2144). Neben 3.4-Dinitro-1.4-diphenyl-1-cyan-buten-(1) beim Behandeln von 1.4-Diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) mit N_2O_4 in absol. Äther unter Kühlung (N., P.). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 198°.

2. ***1.4-Diphenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(2), Dibenzylidenpropionsäure*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (H 709; E I 307). F: 169—170° (STOERMER, SCHENCK, *B.* **60**, 2586).

Amid $C_{17}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzylidenpropionsäure mit Thionylchlorid und folgenden Behandeln mit Ammoniumcarbonat (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 187). — Nadeln (aus Benzol). F: 178—179°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Toluol, unlöslich in Ligroin, Äther und Schwefelkohlenstoff.

Nitril, 1.4-Diphenyl-2-cyan-butadien-(1.3) $C_{17}H_{13}N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzylidenpropionsäure-amid mit Phosphorpentoxyd in Benzol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 188). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. — Bleibt bei der Einw. von Chlorwasserstoff in siedendem Alkohol unverändert.

3. ***2.4-Diphenyl-butadien-(1.3)-carbonsäure-(1), β-Phenyl-cinnamylidenessigsäure*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Oxy-β-phenyl-γ-benzyliden-buttersäure-methylester mit Methanol und konz. Salzsäure (KOHLER, BUTLER, *Am. Soc.* **48**, 1047). — Krystalle (aus Methanol). F: 49°. — Gibt mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther 1.1.3.5-Tetraphenyl-pentadien-(2.4)-ol-(1) (E II **6**, 735) und andere Produkte.

4. ***3(oder 1)-Benzyl-inden-carbonsäure-(1 oder 3)*** $C_{17}H_{14}O_2 =$
$C_6H_4<^{CH(CH_2\cdot C_6H_5)}_{C(CO_2H)}>CH$ oder $C_6H_4<^{C(CH_2\cdot C_6H_5)}_{CH(CO_2H)}>CH$.

Äthylester $C_{19}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_9H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-äthylester mit Benzylhalogenid in Kaliumäthylat-Lösung in der Kälte (WISLICENUS, MAUTHE, *A.* **436**, 34). — Gelbliches, zähes Öl. Kp_{20}: 240°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1-Benzyl-inden.

4. Carbonsäuren $C_{18}H_{16}O_2$.

x-Dihydro-[2-(α-naphthylmethyl)-benzoesäure] $C_{18}H_{16}O_2 = C_{10}H_9\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ oder $C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot C_6H_6\cdot CO_2H$. *B.* Durch Hydrierung von 2-[α-Naphthylmethyl]-benzoesäure bei Gegenwart von mit Sauerstoff beladenem Platin in Eisessig bis zur Aufnahme von ca. 1½ Mol Wasserstoff (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 1424). — Tafeln (aus Alkohol). Triklin pedial (STEINMETZ, *B.* **54**, 1428). F: 163°. Löst sich bei 20° in 36 Tln. Eisessig; in der Kälte leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Essigester, schwer in Petroläther. Leicht löslich in warmer Sodalösung. — Entfärbt Brom in Tetrachlorkohlenstoff augenblicklich, Permanganat in Sodalösung langsam. Liefert bei der weiteren Hydrierung in Gegenwart von mit Sauerstoff beladenem Platin in Eisessig ein Gemisch von stereoisomeren 2-[α-Dekalyl-methyl]-hexahydrobenzoesäuren (S. 70). — Kupfersalz. Nadeln. Löslich in Äther und Benzol. — Silbersalz. Unlöslich in Äther und Benzol. — Calciumsalz. Unlöslich in Äther und Benzol. — Bleisalz. Nadeln. Löslich in Äther und Benzol.

5. Carbonsäuren $C_{19}H_{18}O_2$.

2-Benzhydryl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(1) $C_{19}H_{18}O_2 =$
$HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H$ / HC——$CH\cdot CH(C_6H_5)_2$ (Ring: HC=HC). Zur Konstitution vgl. FARMER, FAROOQ, *Soc.* **1938**, 1927; SMITH, Mitarb., *Am. Soc.* **61** [1939], 9. — *B.* Beim Kochen von 6.6-Diphenyl-bicyclo-[0.2.3]-hepten-(3)-on-(7) (E II **7**, 464) mit alkoh. Alkalilauge (STAUDINGER, SUTER, *B.* **53**, 1102; F., F., *Soc.* **1938**, 1930; SM., Mitarb., *Am. Soc.* **61**, 9, 10). — Existiert in einer höherschmelzenden Form

(Nadeln aus Petroläther; F: 148—149°; schwer löslich in Petroläther) und einer niedrigerschmelzenden Form (Krystalle aus Petroläther; F: 121—122°; sehr leicht löslich in Petroläther) (F., F.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Äther unter Druck 2-Benzhydryl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (ST., S.; SM., Mitarb.). [BEGER]

11. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{17}H_{12}O_2$.

1. *2-α-Naphthyl-benzoesäure* $C_{17}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

5-Chlor-2-[4-chlor-naphthyl-(1)]-benzoesäure $C_{17}H_{10}O_2Cl_2$, Formel I. *B.* Aus 5-Amino-2-[4-amino-naphthyl-(1)]-benzoesäure durch Diazotieren und Umsetzen mit Kupfer(I)-chlorid in Salzsäure (D: 1,17) (CASSELLA & Co., D.R.P. 483902; *C.* **1930** I, 3241; *Frdl.* **16**, 1443). — Gelbe Nadeln (aus konz. Ameisensäure). F: 177—178°. Löst sich in Alkalilauge mit braungelber, in Schwefelsäure in der Kälte mit blaugrüner, in der Wärme mit braunroter Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit Chlorsulfonsäure 2.7-Dichlor-3.4-benzo-fluorenon (?) (E II 7, 476).

5-Chlor-2-[4.7-dichlor-naphthyl-(1)]-benzoesäure $C_{17}H_9O_2Cl_3$. Formel II. *B.* Aus 5-Amino-2-[7-chlor-4-amino-naphthyl-(1)]-benzoesäure durch Diazotieren und Umsetzen mit Kupfer(I)-chlorid in Salzsäure (D: 1,17) (CASSELLA & Co., D.R.P. 483902; *C.* **1930** I, 3241; *Frdl.* **16**, 1443). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 246—248°. — Liefert bei der Einw. von Schwefelsäuremonohydrat unterhalb 30° 2.7.4′-Trichlor-[benzo-1′.2′:3.4-fluorenon] (?).

I. [Strukturformel: Cl, CO_2H, Cl] II. [Strukturformel: Cl, CO_2H, Cl, Cl] III. [Strukturformel: $C:CH \cdot C_6H_5$, CH, C, CO_2H]

2. *3-Benzyliden-inden-carbonsäure-(1)* $C_{17}H_{12}O_2$, Formel III. *B.* Aus Inden-carbonsäure-(1 oder 3) und Benzaldehyd in methylalkoholischer Kalilauge (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **436**, 28). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 222°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Ligroin. Leicht löslich in Alkalien. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

2. Carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_2$.

1. *Phenyl-α-naphthyl-essigsäure* $C_{18}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 712 als Phenyl-[α- oder β-naphthyl]-essigsäure bezeichnet). *B.* Bei der Reduktion von Phenyl-α-naphthyl-glykolsäure mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessig auf dem Wasserbad (MCKENZIE, TATTERSALL, *Soc.* **127**, 2527). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140—141°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Petroläther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung.

Chlorid $C_{18}H_{13}OCl = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Aus Phenyl-α-naphthyl-essigsäure und Thionylchlorid (MCKENZIE, TATTERSALL, *Soc.* **127**, 2527). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 74,5—75,5°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Benzol und Aluminiumchlorid eine Verbindung $C_{18}H_{12}O$ (s. u.), eine bei 240—241° schmelzende Verbindung (Prismen aus wäßr. Alkohol) und andere Produkte.

Verbindung $C_{18}H_{12}O$. *B.* s. o. — Tafeln (aus Methanol). F: 115,5—116,5° (MCKENZIE, TATTERSALL, *Soc.* **127**, 2528). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in siedendem Petroläther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe, mit heißer verdünnter Natronlauge eine fuchsinrote Färbung.

Phenyl-α-naphthyl-chloracetylchlorid $C_{18}H_{12}OCl_2 = C_{10}H_7 \cdot CCl(C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Aus Phenyl-α-naphthyl-glykolsäure bei 3-stdg. Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (MCKENZIE, TATTERSALL, *Soc.* **127**, 2526). — Tafeln (aus Benzol und Petroläther). F: 155° bis 156°. Ziemlich schwer löslich in Äther. — Liefert mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid in Äther α-Phenyl-α-[α-naphthyl]-aceton; reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid n Äther unter Bildung von inakt. ms-α-Naphthyl-desoxybenzoin.

2. *2-[α-Naphthylmethyl]-benzoesäure, 1-[2-Carboxy-benzyl]-naphthalin,* α-Naphthylmethan-o-benzoesäure, 1-Naphthylphenylmethan-2′-carbonsäure $C_{18}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-α-Naphthoyl-benzoesäure mit Zinkstaub und siedender 2n-Natronlauge (SCHOLL, SEER, ZINKE, *M.* **41**, 601) oder mit verkupfertem Zinkstaub und Ammoniak (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 1424). — Blättchen (aus Benzol). Triklin pedial (STEINMETZ, *B.* **54**, 1424). F: 146° (WI., WA.-L.), 145—146° (SCH.,

S., Z.). Leicht löslich in Äther, Essigester und Chloroform, schwerer in Alkohol, Benzol und Eisessig (bei 20° in 18 Tln.), sehr schwer in Petroläther (WI., WA.-L.); in der Wärme sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Ligroin (SCH., S., Z.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen erst braun, dann grün (SCH., S., Z.). — Geht beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° in 3.4-Benzo-anthron-(9) über (COOK, *Soc.* **1930**, 1089, 1093). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von mit Sauerstoff aktiviertem Platin in Eisessig je nach den Bedingungen x-Dihydro-[2-(α-naphthylmethyl)-benzoesäure] (S. 497) oder ein Gemisch von stereoisomeren 2-[α-Dekalyl-methyl]-hexahydrobenzoesäuren (S. 70) (WI., WA.-L.). Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) in Acetanhydrid entsteht ein nicht näher beschriebenes Mononitroderivat (SCH., S., Z.). — Das Kupfersalz und das Bleisalz sind leicht löslich in Äther und Benzol, das Silbersalz und das Calciumsalz sind unlöslich in Äther und Benzol (WI., WA.-L.).

3. ***2-[β-Naphthylmethyl]-benzoesäure, 2-[2-Carboxy-benzyl]-naphthalin*** $C_{18}H_{14}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalid und Naphthalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff (KING, *Am. Soc.* **49**, 563). Durch Reduktion von 2-β-Naphthoyl-benzoesäure mit verkupfertem Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung (K.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 136—137°.

3. Carbonsäuren $C_{19}H_{16}O_2$.

β-Phenyl-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure, β-[Naphthyl-(2)]-hydrozimtsäure $C_{19}H_{16}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Hydrierung von β-[Naphthyl-(2)]-zimtsäure (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 297). — F: 132°. Löslich in Methanol. — Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Thionylchlorid und mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff anfangs in der Kälte, dann auf dem Wasserbad 3-Phenyl-6.7-benzo-hydrindon-(1).

4. Carbonsäuren $C_{20}H_{18}O_2$.

1. ***β-Phenyl-β'-[naphthyl-(1)]-isobuttersäure, Benzyl-[α-naphthylmethyl]-essigsäure*** $C_{20}H_{18}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von Benzyl-[α-naphthylmethyl]-malonester und nachfolgendes Erhitzen im Vakuum (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 300). — F: 101—103°. $Kp_{0,8}$: 245—250°. — Das beim Behandeln mit Thionylchlorid entstehende Chlorid gibt beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 2-Benzyl-perinaphthindanon-(1) und andere Produkte.

2. ***β-Phenyl-β'-[naphthyl-(2)]-isobuttersäure, Benzyl-[β-naphthylmethyl]-essigsäure*** $C_{20}H_{18}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Benzyl-[β-naphthylmethyl]-malonsäure über den Schmelzpunkt (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 299). — Krystalle. F: 103—104°. — Das beim Behandeln mit Thionylchlorid entstehende Chlorid gibt beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol 2-Benzyl-6.7-benzo-hydrindon-(1).

12. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{19}H_{14}O_2$.

1. ***3.5-Diphenyl-benzoesäure*** $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot C_6H_5$.

3-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-benzoesäure, 4-Nitro-m-terphenyl-carbonsäure-(5') [1]) $C_{19}H_{13}O_4N$, Formel I. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1.3-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-benzol mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 80—90° (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* **62**, 2839). — Nadeln (aus Toluol oder Xylol). F: 215,5° (korr.). Die unterkühlte Schmelze geht beim

I. (Formel: CO_2H; $O_2N\cdot$) II. (Formel: 2, 3, 4, 5, 6, 1; 1', 2', 3', 4', 5', 6'; 1'', 2'', 3'', 4'', 5'', 6'')

Anwärmen in eine zweite, etwas höher schmelzende krystalline Phase über. Löslich in kaltem Aceton und in warmem Methanol, Alkohol, Äther, Toluol, Xylol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther und Wasser. Löst sich allmählich in konz. Schwefelsäure; die Lösung ist farblos. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 110—120° 4-Nitro-benzoesäure und 5-[4-Nitro-phenyl]-isophthalsäure. — $NaC_{19}H_{12}O_4N$. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

[1]) Bezifferung der von m-Terphenyl abgeleiteten Namen s. in Formel II (vgl. FRANCE, HEILBRON, HEY, *Soc.* **1939**, 1288 Anm.).

Methylester $C_{20}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Säure und Methanol in Gegenwart von sehr wenig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* **62**, 2839). — Krystalle (aus Methanol). F: 155—156° (korr.). Löslich in Chloroform, Benzol und Toluol.

Äthylester $C_{21}H_{17}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Methylester (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* **62**, 2839). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121° (korr.). Löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, Benzol und Toluol.

Propylester $C_{22}H_{19}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Propylalkohol). F: 133—136° (korr.) (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* **62**, 2840). Löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Chlorid $C_{19}H_{12}O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(COCl) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* **62**, 2840). — Nadeln. F: 90,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Amid $C_{19}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 30%igem Ammoniak auf das Chlorid in Äther (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* **62**, 2840). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach Übergang in eine zweite krystalline Phase bei 175—176° (korr.). Löslich in kaltem Chloroform und Alkohol, schwer löslich in kaltem Toluol.

2. ***β-Phenyl-β-[naphthyl-(2)]-acrylsäure, β-[Naphthyl-(2)]-zimtsäure*** $C_{19}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Bromessigester und Zink auf Phenyl-β-naphthyl-keton und Verseifung des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Kalilauge (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 296). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 217°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Methanol.

3. ***3-Cinnamyliden-inden-carbonsäure-(1)*** $C_{19}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Inden-carbonsäure-(1 oder 3) und Zimtaldehyd in methylalkoholischer Kalilauge (WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **486**, 28). — Orangefarbenes Pulver (aus Chloroform oder Benzol). F: 235°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

C:CH·CH:CH·C_6H_5 / CH / C / CO_2H

2. Carbonsäuren $C_{20}H_{16}O_2$.

1. ***Triphenylmethan-α-carbonsäure, Triphenylessigsäure*** $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CO_2H$ (H 712; E I 309). Zur Darstellung durch Umsetzung von Triphenylmethylchlorid mit Magnesium und Kohlendioxyd nach SCHMIDLIN, HODGSON (*B.* **41**, 441; H 712) vgl. MIRIAM, WOLF, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **71**, 695; LEWIS, NIERENSTEIN, RICH, *Am. Soc.* **47**, 1731 Anm. 15. — F: 264° (unkorr.; Zers.) (DITTMAR, *J. phys. Chem.* **33**, 534). Bei 25° lösen sich in 100 cm³ Wasser 0,0050 g, in 100 cm³ ca. 99%iger Essigsäure 0,6105 g; Löslichkeit in Essigsäure verschiedener Konzentration bei 25°: D., *J. phys. Chem.* **33**, 551. 20 cm³ siedender flüssiger Chlorwasserstoff lösen ca. 0,4 g (D., *J. phys. Chem.* **33**, 550). Zeigt in siedendem Äthylenbromid keine Assoziation (HANTZSCH, *B.* **58**, 685).

Die Alkalisalze liefern in verdünnter wäßrig-alkoholischer Lösung im ultravioletten Licht Triphenylmethan; in konzentrierterer Lösung entsteht hauptsächlich Triphenylcarbinol (JAEGER, *Soc.* **119**, 2074; J., BERGER, *R.* **41**, 79). Geschwindigkeit der Zersetzung durch Schwefelsäure bei 12° und 22° und Einfluß von Wasser, Phosphorsäure, Na_2SO_4, K_2SO_4 und verschiedenen organischen Substanzen auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion: DITTMAR, *J. phys. Chem.* **33**, 536—546. Beim Erhitzen des Quecksilbersalzes mit Pyridin unter Luftzutritt bildet sich Bis-triphenylmethyl-peroxyd (E II **6**, 693) (KHARASCH, *Am. Soc.* **43**, 2239). Beim Umsetzen des Silbersalzes mit 1 Atom Jod in Benzol und Zersetzen des Zwischenprodukts durch Erwärmen auf 80° entstehen Triphenylessigsäure, Triphenylessigsäure-triphenylmethylester und Kohlendioxyd (WIELAND, FISCHER, *A.* **446**, 65). — Triphenylessigsäure wird nach Verfütterung an Kaninchen und Hunde zum Teil unverändert im Harn ausgeschieden; im Kaninchenorganismus bildet sich etwas Triphenylmethan, das in den Faeces ausgeschieden wird (MIRIAM, WOLF, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **71**, 696). — $NaC_{20}H_{15}O_2 + H_2O$. Nadeln (DITTMAR, *J. phys. Chem.* **33**, 534).

Triphenylessigsäure-äthylester $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 713). *B.* Aus Triphenylmethyl-natrium und Chlorameisensäureäthylester in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 17). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Triphenylmethan-α-azo-ameisensäure-äthylester (Syst. Nr. 2103) mit Petroläther (Kp: 80—100°) in Kohlendioxyd-Atmosphäre (WIELAND, VOM HOVE, BÖRNER, *A.* **446**, 44).

Triphenylessigsäure-triphenylmethylester $C_{39}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5)_3$ (H 713). *B.* Beim Umsetzen von Silber-triphenylacetat mit 1 Atom Jod in Benzol und Erwärmen auf 80° (WIELAND, FISCHER, *A.* **446**, 65).

Triphenylacetylchlorid $C_{20}H_{15}OCl = (C_6H_5)_3C \cdot COCl$ (H 713; E I 309). *B.* Beim Kochen von Triphenylessigsäure mit Thionylchlorid (JONES, HURD, *Am. Soc.* **48**, 2438; vgl. MIRIAM, WOLF, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **71**, 695). — Liefert mit Triphenylmethyl-natrium in Äther neben Triphenylmethyl und etwas Kohlenoxyd eine Natriumverbindung, die bei der Zersetzung mit Eiswasser an der Luft 4-Triphenylacetyl-triphenylmethan (E II 7, 524) gibt (WIELAND, KLOSS, *A.* **470**, 220; vgl. SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 12).

Triphenylacetamid $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH_2$ (H 713). *B.* Aus Triphenylmethan-α-azo-formamid (Syst. Nr. 2103) beim Erhitzen in Xylol auf 50—60° (WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, *A.* **452**, 26). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (HANTZSCH, *B.* **64** [1931], 677).

N-Triphenylacetyl-glycin $C_{22}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch allmähliches Zufügen von Triphenylacetylchlorid und verd. Natronlauge zu einer siedenden wäßrigen Lösung von Glykokoll (MIRIAM, WOLF, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **71**, 696). — Krystalle (aus Wasser). F: 202—204°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Methanol, Äther und Chloroform.

Triphenylacetonitril, Triphenylmethylcyanid, Tritylcyanid $C_{20}H_{15}N = (C_6H_5)_3C \cdot CN$ (H 714; E I 309). Zur Bildung aus Triphenylchlormethan und Quecksilbercyanid (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 260; H 712) vgl. RUPE, GISIGER, *Helv.* **8**, 343. — Zeigt bei der Ebullioskopie in absol. Alkohol und in Chloroform normales Mol.-Gew. (LIFSCHITZ, GIRBES, *B.* **61**, 1469). Die Lösung in Schwefelsäure färbt sich auch im Dunkeln bei Zimmertemperatur langsam, bei 70° sofort gelb; bei längerem Stehen tritt Sulfurierung ein (HANTZSCH, *B.* **64** [1931], 676; vgl. L., *B.* **58**, 2438; L., G., *B.* **61**, 1468). Untersuchungen an auf konz. Calciumchlorid-Lösung ausgebreiteten dünnen Schichten: HARKINS, MORGAN, *C.* **1926** I, 1950; H., *C.* **1928** II, 229. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester + verd. Alkohol β.β.β-Triphenyl-äthylamin (RUPE, GISIGER). Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure (D: 1,51) unter Kühlung mit Wasser Tris-[4-nitro-phenyl]-acetonitril (VORLÄNDER, *B.* **58**, 1901). Bei der Umsetzung mit Benzylmagnesiumbromid in Toluol und Zersetzung der Magnesiumverbindung mit verd. Salzsäure entsteht Triphenylmethan (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *Bl.* [4] **43**, 329).

Tetrakis-triphenylmethyl-eisen(II)-cyanid, „Triphenylmethylferrocyanid" $4(C_6H_5)_3C \cdot CN + Fe(CN)_2 = [(C_6H_5)_3C]_4[Fe(CN)_6]$. *B.* Beim Eintragen von fein gepulvertem Kaliumferrocyanid in eine Lösung von Triphenylmethylperchlorat (E II **6**, 693) in Chloroform (LIFSCHITZ, GIRBES, *B.* **61**, 1490). Farblos. Enthält 2 Mol Chloroform. Färbt sich bei 270° dunkel, schmilzt bei 280°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Tetralin, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Triphenylacethydroxamsäure $C_{20}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Triphenylacetylchlorid und Hydroxylamin in Benzol (JONES, HURD, *Am. Soc.* **48**, 2439). — Krystalle (aus Äther). F: 175—176°. Löslich in Benzol, Aceton, Essigester und Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Löst sich in warmer Natronlauge. Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Kupfersalz. Hellgrün.

Triphenylacethydroxamsäure-acetat $C_{22}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Auflösen von Triphenylacethydroxamsäure in warmem Acetanhydrid (JONES, HURD, *Am. Soc.* **48**, 2440). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 133,5—134°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Kaliumsalz $KC_{22}H_{18}O_3N$. Gelatinöser Niederschlag. Zersetzt sich bei 112°. Liefert beim Kochen mit Wasser Triphenylmethyl-isocyanat. — Silbersalz. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Spatel.

Triphenylacethydroxamsäure-benzoat $C_{27}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Triphenylacethydroxamsäure durch Auflösen in verd. Natronlauge und Versetzen mit Benzoylchlorid unter Kühlung oder besser durch Verschmelzen mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid (JONES, HURD, *Am. Soc.* **48**, 2439, 2440). — Nicht rein erhalten. Schmilzt nach wiederholtem Auflösen in kalter, sehr verdünnter Natronlauge und Ansäuern bei 44—47° (Zers.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit Alkalien Triphenylmethylisocyanat und geringe Mengen Triphenylacethydroxamsäure. — $AgC_{27}H_{20}O_3N$. Niederschlag. Färbt sich nach kurzer Zeit kanariengelb; wird bei 120° grau, bei 160° schwarz und zersetzt sich bei 195°.

Triphenylessigsäure-hydrazid $C_{20}H_{18}ON_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen N.N'-Bis-triphenylacetyl-hydrazin beim Eintragen von Triphenylacetylchlorid in 1 Tl. Hydrazinhydrat unter Kühlung mit Kältegemisch (WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, *A.* **452**, 23). — Nadeln (aus Benzol). F: 196° (Zers.). Löslich in verd. Salzsäure. — Hydrochlorid. Nadeln.

N.N'-Bis-triphenylacetyl-hydrazin $C_{40}H_{32}O_2N_2 = [(C_6H_5)_3C\cdot CO\cdot NH-]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Zersetzt sich (nach Umlösen aus Benzol + Äther) bei 253° (WIELAND, HINTERMAIER, DENNSTEDT, *A.* **452**, 23). Unlöslich in heißer Salzsäure.

Tris-[4-nitro-phenyl]-acetonitril, 4.4'.4''-Trinitro-triphenylacetonitril $C_{20}H_{12}O_6N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4)_3C\cdot CN$. Das Mol.-Gew. wurde in Benzol ebullioskopisch bestimmt. — *B.* Aus Triphenylacetonitril und rauchender Salpetersäure (D: 1,51) unter Kühlung mit Wasser (VORLÄNDER, *B.* **58**, 1901). — Fast farblose, amorphe Flocken (aus Aceton). Erweicht beim Erhitzen allmählich und schmilzt bei 210—220°; die Schmelze erstarrt beim Abkühlen glasig. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Petroläther und anderen Lösungsmitteln.

Triphenylthioessigsäure-äthylamid $C_{22}H_{21}NS = (C_6H_5)_3C\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Triphenylmethyl-natrium und Äthylsenföl in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 15). — Blättchen (aus Propylalkohol). F: 143°. Schwer löslich in Äther.

Triphenylthioessigsäure-allylamid $C_{23}H_{21}NS = (C_6H_5)_3C\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Triphenylmethyl-natrium und Allylsenföl in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **464**, 16). — Tafeln (aus Benzin). F: 131—132°.

2. ***Triphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-Benzhydryl-benzoesäure*** $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 714). Zur Bildung aus 3-Phenyl-phthalid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (GRESLY, *A.* **234**, 242) vgl. KING, *Am. Soc.* **49**, 563. — Die Angaben von BAEYER (*A.* **202**, 54) über Bildung von 10-Phenyl-anthron-(9) (= ms-Phenyl-anthranol) beim Auflösen in konz. Schwefelsäure konnten nicht bestätigt werden (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 161). Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Thionylchlorid in Chloroform + Schwefelkohlenstoff 2-Benzhydryl-benzoylchlorid; beim Erwärmen mit Thionylchlorid ohne Lösungsmittel entsteht 10-Chlor-10-phenyl-anthron-(9) (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 190, 191). Das Natriumsalz liefert beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid in Äther oder Benzol geringe Mengen 2-Benzhydryl-benzoylchlorid und 10-Phenyl-anthron-(9) sowie eine Verbindung vom Schmelzpunkt 276° (Nadeln aus Toluol) (J., R.). — Hydroxylaminsalz $NH_2\cdot OH + C_{20}H_{16}O_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 146—148° (Zers.) (J., R., *Am. Soc.* 48, 189). — Natriumsalz $NaC_{20}H_{15}O_2$. Nadeln (J., R., *Am. Soc.* 48, 190).

Methylester $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 714). *B.* Beim Kochen von 2-Benzhydryl-benzoesäure mit methylalkoholischer Salzsäure (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 190). — Krystalle (aus Essigester). F: 98° (J., R.). — Die bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid entstehende Verbindung ist 2-Benzhydryl-triphenylcarbinol (= α-Oxy-2-benzhydryl-triphenylmethan) und nicht der entsprechende Methyläther (vgl. H 714) (BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* **1927**, 504; WITTIG, LEO, *B.* **64** [1931], 2397 Anm. 9).

Äthylester $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* **1927**, 507). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 69°.

2-Benzhydryl-benzoylchlorid $C_{20}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Beim Kochen von 2-Benzhydryl-benzoesäure mit Thionylchlorid in Chloroform + Schwefelkohlenstoff (JONES, ROOT, *Am. Soc.* **48**, 191). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 85°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelbraune Färbung, die beim Aufbewahren oder Erwärmen über Grün in Violett übergeht.

2-Benzhydryl-benzamid $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Benzhydryl-benzoylchlorid und Ammoniak in Äther (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 192). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 129—130°. — Liefert beim Erwärmen mit Chromtrioxyd in Eisessig 3.3-Diphenylphthalid.

2-Benzhydryl-benzhydroxamsäure $C_{20}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Umsetzung von 2-Benzhydryl-benzoylchlorid mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in wasserhaltigem Äther (JONES, ROOT, *Am. Soc.* **48**, 191). — Nadeln (aus Isoamylacetat + Ligroin). F: 177—178° (Zers.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroin und Wasser. Schwer löslich in verd. Alkalien. — Liefert beim Erhitzen auf 180° N.N'-Bis-[2-benzhydryl-phenyl]-harnstoff (Syst. Nr. 1738).

2-Benzhydryl-benzhydroxamsäure-benzoat $C_{27}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 2-Benzhydryl-benzhydroxamsäure in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 192). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118° bis 120°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und in kalten verdünnten Alkalien. — Liefert beim Kochen mit 1n-Kalilauge N.N'-Bis-[2-benzhydryl-phenyl]-harnstoff. — Kaliumsalz. Verfärbt sich etwas bei ca. 200°. — $AgC_{27}H_{20}O_3N$. Voluminöser Niederschlag. Färbt sich bei 210° dunkel.

3. ***Triphenylmethan-carbonsäure-(3), 3-Benzhydryl-benzoesäure*** $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-triphenylmethan durch Diazotieren mit Stickoxyden

in Alkohol + konz. Salzsäure, Umsetzung mit Natriumkupfer(I)-cyanid in mit Benzol überschichteter Lösung und Verseifung des erhaltenen Nitrils durch Erhitzen mit Kalilauge (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 194). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179°. — Natriumsalz. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4. ***Triphenylmethan-carbonsäure-(4), 4-Benzhydryl-benzoesaure*** $C_{20}H_{16}O_2$ = $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 714; E I 309). *B.* Beim Kochen von 4-Triphenylacetyl-triphenylmethan mit alkoh. Kalilauge (WIELAND, KLOSS, *A.* 470, 222). — F: 164°.

4-Benzhydryl-benzamid $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Benzhydryl-benzoylchlorid (E I 309) und Ammoniak in Benzol oder Äther (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 188). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 149°.

4-Benzhydryl-benzhydroxamsäure $C_{20}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 4-Benzhydryl-benzoylchlorid (E I 309) und Hydroxylamin in Benzol (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 185). — Blättchen (aus Essigester + Ligroin). F: 156—157°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, mäßig löslich in Äther, Benzol und Alkohol, sehr leicht in Essigester und Aceton. Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Kupfersalz. Hellgrün.

4-Benzhydryl-benzhydroxamsäure-acetat $C_{22}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Benzhydryl-benzhydroxamsäure mit Acetanhydrid (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 187). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 157—158°. — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes liefert beim Kochen mit Wasser N.N'-Bis-[4-benzhydryl-phenyl]-harnstoff (Syst. Nr. 1738). — Natriumsalz $NaC_{22}H_{18}O_3N$. Zersetzt sich bei 140°. — Kaliumsalz $KC_{22}H_{18}O_3N$. Pulver. Zersetzt sich bei 130°. — Silbersalz $AgC_{22}H_{18}O_3N$. Pulver. Färbt sich bei 150° dunkel und zersetzt sich bei 200°.

4-Benzhydryl-benzhydroxamsäure-benzoat $C_{27}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Aus 4-Benzhydryl-benzhydroxamsäure durch Erhitzen mit Benzoesäure-anhydrid oder durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (JONES, ROOT, *Am. Soc.* 48, 186). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Unlöslich in warmen Alkalilaugen. — Das Kaliumsalz liefert beim Kochen mit Wasser N.N'-Bis-[4-benzhydryl-phenyl]-harnstoff, beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 100° [4-Benzhydryl-phenyl]-carbamidsäureäthylester und geringe Mengen N.N'-Bis-[4-benzhydryl-phenyl]-harnstoff. — Natriumsalz. Pulver. Zersetzt sich bei 109°. Die wäßr. Lösung trübt sich beim Kochen. — Kaliumsalz $KC_{27}H_{20}O_3N$. Pulver. Verpufft im Röhrchen bei 91°. Schwer löslich in siedendem Wasser. — Silbersalz $AgC_{27}H_{20}O_3N$. Färbt sich am Licht dunkel. Zersetzt sich bei ca. 190° unter Schwarzfärbung.

5. ***5-[2-Carboxy-benzyl]-acenaphthen, [2-Carboxy-phenyl]-acenaphthenyl-(5)-methan*** $C_{20}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-[Acenaphthoyl-(5)]-benzoesäure mit verkupfertem Zinkstaub und Natronlauge (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 215). — F: 215—216°. Löslich in Chloroform und in heißem Benzol und Eisessig. — Liefert bei der Destillation mit überschüssigem Bariumhydroxyd unter 40—50 mm Druck 5-Benzyl-acenaphthen.

H_2C—, H_2C— ; $\cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$

3. Carbonsäuren $C_{21}H_{18}O_2$.

1. ***α.α.β-Triphenyl-propionsäure, Diphenyl-benzyl-essigsäure*** $C_{21}H_{18}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ (vgl. H 715). *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf [α.α.β-Triphenyl-äthyl]-kalium (ZIEGLER, SCHNELL, *A.* 437, 249). Durch Verseifung des Benzylesters mit alkoh. Kalilauge (RAMART, *C. r.* 178, 95; *Bl.* [4] 35, 199). — Krystalle (aus Benzin, Alkohol oder Äther). F: 132° (R.), 131—133° (Z., SCH.). Unter vermindertem Druck fast unzersetzt destillierbar (R.). Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Ligroin; leicht löslich in Alkalien (R.). — $AgC_{21}H_{17}O_2$. Pulver. Schwer löslich in Wasser (Z., SCH.).

Benzylester $C_{28}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Diphenylessigsäure-benzylester mit Natriumamid und mit Benzylchlorid in Äther (RAMART, *C. r.* 178, 95; *Bl.* [4] 35, 198). — Krystalle (aus Alkohol). F: 85°. Kp_2: 270—275°. Löslich in Äther und warmem Alkohol. Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol + Toluol β.β.γ-Triphenyl-propylalkohol und 1.1.2-Triphenyl-äthan (R., AMAGAT, *C. r.* 179, 901; 182, 1343; *A. ch.* [10] 8, 294).

α.α.β-Triphenyl-propionylchlorid, Diphenyl-benzyl-acetylchlorid $C_{21}H_{17}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 259). — Säulen (aus Ligroin). F: 90—91°. — Liefert bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid in

Schwefelkohlenstoff und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Phenylmagnesiumbromid in Äther 1-Oxy-1.2.2-triphenyl-hydrinden (E II 6, 731).

α.α.β-**Triphenyl-propionamid, Diphenyl-benzyl-acetamid** $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak (RAMART, *C. r.* **178**, 95; *Bl.* [4] **35**, 199). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112°. Löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Ligroin. — Geht bei der Einw. von 3 Mol Phenylmagnesiumbromid, zuletzt in siedendem Toluol, in das Nitril (s. u.) über (R., LACLÔTRE, ANAGNOSTOPOULOS, *C. r.* **185**, 283).

α.α.β-**Triphenyl-propionitril, Diphenyl-benzyl-acetonitril** $C_{21}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CN$ (H 715). *B.* Beim Kochen von α.α.β-Triphenyl-propionamid mit Phosphorpentoxyd in Benzol (RAMART, *C. r.* 178, 94; *Bl.* [4] **35**, 199). Eine weitere Bildung aus dem Amid s. im vorangehenden Artikel. Durch Umsetzung von Diphenylacetonitril mit Natriumamid und mit Benzylchlorid in Äther (R., *C. r.* **178**, 94; *Bl.* [4] **35**, 200). — Nadeln (aus Äther). F: 126° (R.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther (R.). — Gibt bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Xylol geringe Mengen einer Verbindung $C_{17}H_{12}O$ (F: 153—154°); mit Benzylmagnesiumchlorid in Toluol oder Xylol erhält man 1.1.2-Triphenyl-äthan, Dibenzyl und andere Produkte (RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR, *Bl.* [4] **43**, 328).

2. ***α.β.β-Triphenyl-propionsäure, Phenyl-benzhydryl-essigsäure*** $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

α.β.β-**Triphenyl-propionamid, Phenyl-benzhydryl-acetamid** $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 715). Blättchen (aus Xylol). F: 217° (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 57).

α.β.β-**Triphenyl-propionitril, Phenyl-benzhydryl-acetonitril** $C_{21}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (H 715). *B.* Aus Triphenylacrylsäure-nitril beim Behandeln mit Natrium in Äther und Zersetzen des Reaktionsgemisches durch Alkohol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 57). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 102—103°.

3. ***β.β.β-Triphenyl-propionsäure, Tritylessigsäure*** $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 716). *B.* und *Darst.* Durch Einw. von Triphenylbrommethan auf Natriumacetessigester in Äther + Benzol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Dampfbad (BLICKE, *Am. Soc.* **48**, 739). Darstellung aus Triphenylcarbinol und Malonsäure (vgl. H 716) durch Erhitzen ohne Zusatz auf 165—170°: HELLERMAN, *Am. Soc.* **49**, 1737; FOSSE, *Bl.* [4] **49**, 168; durch Erhitzen mit Acetanhydrid auf 170—180°: MOUREU, DUFRAISSE, DEAN, *Bl.* [4] **43**, 1369; GAGNON, *A. ch.* [10] **12**, 300. Wird nach den Angaben von HENDERSON (*Soc.* **51**, 226; H 716) nur in geringer Menge erhalten (HELL.). — F: 179—180° (M., DU., DE.), 178—179° (G.), 177—178° (F.; BL.). — Gibt bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 3.3-Diphenyl-hydrindon-(1) (M., DU., DE.; G.). — Wird von Kaninchen nach Verfütterung oder subcutaner Injektion unverändert ausgeschieden (DAKIN, *J. biol. Chem.* **67**, 342). — Silbersalz $AgC_{21}H_{17}O_2$. Löslichkeit bei 25° in Wasser: 0,00037, in Alkohol: 0,000117 Mol/l (LARSSON, *Svensk kem. Tidskr.* **39**, 122; *C.* **1927** II, 1231; *Chem. Abstr.* **22** [1928], 1886). — Phenylhydrazinsalz. F: 147—148° (DA.).

β.β.β-**Triphenyl-propionylchlorid** $C_{21}H_{17}OCl = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Kochen von β.β.β-Triphenyl-propionsäure mit überschüssigem Thionylchlorid (HELLERMAN, *Am. Soc.* **49**, 1738; MOUREU, DUFRAISSE, BAYLOCQ, *Bl.* [4] **43**, 1380). — Krystalle. F: 132° (H.), 120° (Maquennescher Block) (M., D., B.). — Liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei 50° 3.3-Diphenyl-hydrindon-(1) (M., D., B.).

β.β.β-**Triphenyl-propionamid** $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von β.β.β-Triphenyl-propionylchlorid mit konz. Ammoniak (HELLERMAN, *Am. Soc.* **49**, 1738). — Tafeln oder Würfel (aus Alkohol). F: 192° (korr.). Löslich in Benzol, Aceton und anderen organischen Lösungsmitteln.

N.N-Dichlor-β.β.β-triphenyl-propionamid $C_{21}H_{17}ONCl_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NCl_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung und Chlorwasser auf β.β.β-Triphenyl-propionamid in Alkohol bei 5° (HELLERMAN, *Am. Soc.* **49**, 1738). — F: 116°. — Zersetzt sich bei der Krystallisation aus Chloroform und Ligroin. Gibt beim Erhitzen Chlor ab und geht in ein glasartiges Produkt über. Oxydiert Alkohol zu Acetaldehyd.

N-Brom-β.β.β-triphenyl-propionamid $C_{21}H_{18}ONBr = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHBr$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Kaliumhypobromit und von Bromwasser auf β.β.β-Triphenyl-propionamid in Alkohol bei 0° (HELLERMAN, *Am. Soc.* **49**, 1739). — Nicht rein erhalten. Weißes Pulver. — Reagiert leicht mit Jodwasserstoffsäure und anderen Reduktionsmitteln. Liefert bei aufeinanderfolgendem Kochen mit Natriumäthylat-Lösung und mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure β.β.β-Triphenyl-äthylamin.

β.β.β-**Triphenyl-propionitril** $C_{21}H_{17}N = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 716). β.β.β-Triphenylpropionitril A (H 716) ist als wahres β.β.β-Triphenyl-propionitril anzusehen; β.β.β-Triphenylpropionitril B (H 716) ist als Acetyl-triphenylmethylamin $(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst.

Nr. 1738) erkannt worden (BERGMANN, WOLFF, *B.* **63** [1930], 1179; FOSSE, *Bl.* [4] **49** [1931], 166, 171). — *B.* Aus Triphenylcarbinol und Cyanessigsäure bei 1-stdg. Erhitzen auf 110—115° (F., *Bl.* [4] **49**, 166; vgl. B., W.). Aus Triphenylmethyl-cyanessigsäure beim Erhitzen auf 160—170° oder beim Erwärmen des Natriumsalzes auf dem Wasserbad (F., *Bl.* [4] **49**, 166). Aus β.β.β-Triphenyl-propionamid beim Kochen mit Phosphortrichlorid in Benzol (F., *Bl.* [4] **49**, 169) oder beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (B., W.). — Prismen (aus Alkohol). F: 140° (B., W.; F.).

β.β.β-Triphenyl-propionhydroxamsäure $C_{21}H_{19}O_2N = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Schütteln von β.β.β-Triphenyl-propionylchlorid in Äther mit Hydroxylaminhydrochlorid und Soda in wenig Wasser (HELLERMAN, *Am. Soc.* **49**, 1740). — Krystalle (aus Essigester). F: 182,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton und in heißem Essigester und Benzol, unlöslich in Ligroin.

β.β.β-Triphenyl-propionhydroxamsäure-benzoat $C_{28}H_{23}O_3N = (C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β.β.β-Triphenyl-propionhydroxamsäure und Benzoylchlorid in 5%iger Kalilauge (HELLERMAN, *Am. Soc.* **49**, 1740). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171,5°. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge N.N'-Bis-[β.β.β-triphenyl-äthyl]-harnstoff und wenig β.β.β-Triphenyl-äthylamin.

4. ***2-Methyl-triphenylmethan-α-carbonsäure, 2-Methyl-triphenylessigsäure, Diphenyl-o-tolyl-essigsäure*** $C_{21}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von Diphenyl-o-tolyl-chlormethan mit Natriumamalgam in Äther und nachfolgendes Einleiten von Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 264). — Krystalle (aus Eisessig). F: 228°; zersetzt sich bei 240°.

Äthylester $C_{23}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Diphenyl-o-tolyl-chlormethan mit Natriumamalgam in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Chlorameisensäureäthylester (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 265). — Würfel und Prismen (aus Alkohol). F: 100—101°.

Anhydrid $C_{42}H_{34}O_3 = [CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO]_2O$. *B.* Beim Kochen des Chlorids mit Pyridin (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 266). — Nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Benzin). F: 197°.

Chlorid $C_{21}H_{17}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und PCl_5 in siedendem Acetylchlorid (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 265). — Stäbchen (aus Petroläther). F: 86,5° bis 87°. — Geht beim Kochen mit Pyridin in das Anhydrid über.

5. ***4-Methyl-triphenylessigsäure, Diphenyl-p-tolyl-essigsäure*** $C_{21}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$.

4-Methyl-triphenylacetylchlorid, Diphenyl-p-tolyl-acetylchlorid $C_{21}H_{17}OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot COCl$ (H 716). *B.* Bei gelindem Erwärmen von Diphenyl-p-tolyl-essigsäure (H 716) mit Thionylchlorid (HURD, BROWNSTEIN, *Am. Soc.* 47, 176). — F: 89—90°.

4-Methyl-triphenylacethydroxamsäure, Diphenyl-p-tolyl-acethydroxamsäure $C_{21}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Schütteln von Diphenyl-p-tolyl acetylchlorid mit Hydroxylamin in Petroläther (HURD, BROWNSTEIN, *Am. Soc.* **47**, 176). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 146,5°. Löslich in Äther, Essigester, Chloroform, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

4-Methyl-triphenylacethydroxamsäure-acetat, Diphenyl-p-tolyl-acethydroxamsäure-acetat $C_{23}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Diphenyl-p-tolyl-acethydroxamsäure mit Acetanhydrid (HURD, BROWNSTEIN, *Am. Soc.* 47, 176). — Krystalle (aus Ligroin + Benzol). F: 135°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Ligroin und Wasser. — Liefert mit alkoh. Kalilauge bzw. Natriumäthylat-Lösung das Kaliumsalz bzw. Natriumsalz des Diphenyl-p-tolyl-acethydroxamsäure-acetats, [4-Methyl-triphenylmethyl]-carbamidsäure-äthylester und 4-Methyl-triphenylmethyl-isocyanat.

6. ***2'-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{21}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Phenyl-3-o-tolyl-phthalid mit Natriumamalgam in Alkohol (WEISS, REICHEL, *M.* **53/54**, 192). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Eisessig). F: 197°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler wäßriger Lösung Triphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2'). — Natriumsalz. Blättchen.

Methylester $C_{22}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther (WEISS, REICHEL, *M.* **53/54**, 192). — Prismen (aus Methanol). F: 94°.

4. Carbonsäuren $C_{22}H_{20}O_2$.

1. ***1.1.3-Triphenyl-propan-carbonsäure-(1)*, *α.α.γ-Triphenyl-buttersäure*** $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von 1-Methoxy-1.1.3-triphenyl-propan mit Kalium-Natrium-Legierung in Äther und Einw. von Kohlendioxyd auf das Reaktionsprodukt (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **478**, 27). Durch Einw. von Natriumbenzyl auf α.α-Diphenyl-äthylen in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (Z., D.R.P. 487727; *C.* **1930** I, 2006; *Frdl.* **16**, 69). — Krystalle (aus Benzin). F: 181°.

2. ***1.3.3-Triphenyl-propan-carbonsäure-(1)*, *α.γ.γ-Triphenyl-buttersäure*** $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch katalytische Hydrierung von α.γ.γ-Triphenyl-vinylessigsäure (S. 507) (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **478**, 27). — F: 111—112°.

3. ***1.2.3-Triphenyl-propan-carbonsäure-(2)*, *α.β.β′-Triphenyl-isobuttersäure*** $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf α.β.β′-Triphenyl-isopropyl-kalium in Äther (ZIEGLER, SCHNELL, *A.* **437**, 253). — Krystalle (aus Benzin + Benzol oder aus verd. Alkohol). F: 125—126°. — $AgC_{22}H_{19}O_2$.

4. ***1.1.2-Triphenyl-propan-carbonsäure-(3)*, *β.γ.γ-Triphenyl-buttersäure*** $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BERGMANN, BLUM-BERGMANN, *Soc.* **1938**, 727. — *B.* Aus 1.1.2-Triphenyl-cyclobutanon-(4) (E II 7, 499) beim Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge (STAUDINGER, SUTER, *B.* **53**, 1097) und beim Behandeln mit Natrium und Alkohol (ST., RHEINER, *Helv.* **7**, 12). — Pulver (aus Ligroin). F: 178—179° (ST., S.). Löslich in Aceton, Benzol, Alkohol und Äther (ST., S.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 260° in Styrol und Diphenylessigsäure (ST., S.). — Silbersalz. Leicht löslich in Alkohol (ST., S.).

Methylester $C_{23}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (STAUDINGER, SUTER, *B.* **53**, 1098). — Krystalle (aus Methanol). F: 125° bis 126°. Fast unzersetzt destillierbar.

γ.γ-Diphenyl-β-[4-chlor-phenyl]-buttersäure $C_{22}H_{19}O_2Cl = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BERGMANN, BLUM-BERGMANN, *Soc.* **1938**, 727. — *B.* Beim Kochen von 1.1-Diphenyl-2-[4-chlor-phenyl]-cyclobutanon-(4) mit alkoh. Natronlauge (STAUDINGER, SUTER, *B.* **53**, 1099). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 178—179° (ST., S.).

5. ***α.β-Diphenyl-α-p-tolyl-propionsäure*, *Phenyl-p-tolyl-benzyl-essigsäure*** $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Benzylesters mit 15%iger alkoholischer Kalilauge bei 100° (RAMART, AMAGAT, *C. r.* **179**, 900; *A. ch.* [10] **8**, 280). — Krystalle (aus Äther). F: 145—146°.

Benzylester $C_{29}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-essigsäure-benzylester durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Natriumamid und mit Benzylchlorid (RAMART, AMAGAT, *C. r.* **179**, 900; *A. ch.* [10] 8, 279). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83—84°. Kp_5: 255° (R., A., *A. ch.* [10] 8, 279). Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β.γ-Diphenyl-β-p-tolyl-propylalkohol (E II **6**, 701) im Gemisch mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff (R., A., *A. ch.* [10] 8, 298, 325).

6. ***2′.2″-Dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{22}H_{20}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Bei der Reduktion von 3.3-Di-o-tolyl-phthalid (Syst. Nr. 2471) mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol (WEISS, KORCZYN, *M.* **45**, 211). — Krystalle (aus Eisessig). F: 241,5—243°. — Kupfersalz. Sehr schwer löslich in Wasser.

5. Carbonsäuren $C_{23}H_{22}O_2$.

1.1-Diphenyl-2-p-tolyl-propan-carbonsäure-(3)*, *γ.γ-Diphenyl-β-p-tolyl-buttersäure $C_{23}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BERGMANN, BLUM-BERGMANN, *Soc.* **1938**, 727. — *B.* Beim Kochen von 1.1-Diphenyl-2-p-tolyl-cyclobutanon-(4) (E II 7, 500) mit alkoh. Natronlauge (STAUDINGER, SUTER, *B.* **53**, 1098). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 207° (ST., S.).

6. Carbonsäuren $C_{24}H_{24}O_2$.

1. ***3-Methyl-1.1.3-triphenyl-butan-carbonsäure-(1)*, *γ-Methyl-α.α.γ-triphenyl-n-valeriansäure*** $C_{24}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von α.α-Diphenyl-äthylen auf α-Phenyl-isopropyl-kalium in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, BÄHR, *B.* **61**, 260). — Wurde nicht rein erhalten. Nadeln (aus Methanol). F: 154—156°. — $AgC_{24}H_{23}O_2$.

2. *3-Methyl-1.2.3-triphenyl-butan-carbonsäure-(1), γ-Methyl-α.β.γ-triphenyl-n-valeriansäure* $C_{24}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der Einw. von Kohlendioxyd auf die Kaliumverbindung des 2-Methyl-2.3.4-triphenyl-butans (Syst. Nr. 2357); Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig (ZIEGLER, BÄHR, *B.* **61**, 260; Z., D.R.P. 487727; *C.* **1930** I, 2006; *Frdl.* **16**, 69). — Nadeln (aus Eisessig). F: 245—246° (Z., B.). In Eisessig schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Form. — $AgC_{24}H_{23}O_2$.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Blättchen (aus Eisessig). F: 215—216° (ZIEGLER, BÄHR, *B.* **61**, 260). — $AgC_{24}H_{23}O_2$.

3. *2'.4'.2''.4''-Tetramethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)*, m-Xylolphthalin $C_{24}H_{24}O_2 = [^{2.4}(CH_3)_2C_6H_3]_2CH\cdot C_6H_4(CO_2H)^2$. *B.* Bei der Reduktion von 3.3-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2471) mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol (WEISS, SPITZER, MELZER, *M.* **47**, 310). — Krystalle (aus Eisessig). F: 234—240°.

4. *2'.5'.2''.5''-Tetramethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2)*, p-Xylolphthalin $C_{24}H_{24}O_2 = [^{2.5}(CH_3)_2C_6H_3]_2CH\cdot C_6H_4(CO_2H)^2$. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von 3.3-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2471) mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol (WEISS, SPITZER, MELZER, *M.* **47**, 310). — Krystalle (aus Eisessig). F: 235—236°.

7. Carbonsäuren $C_{26}H_{28}O_2$.

1.4-Diphenyl-2-[α-phenyl-isopropyl]-butan-carbonsäure-(1), α.δ-Diphenyl-β-[α-phenyl-isopropyl]-n-valeriansäure, α.γ-Diphenyl-β-[β-phenäthyl]-isocapronsäure $C_{26}H_{28}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C(CH_3)_2}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2} > CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von 1.4-Diphenyl-buten-(1) mit α-Phenyl-isopropyl-kalium in Äther und Einw. von Kohlendioxyd auf das Reaktionsprodukt (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 12, 28). — Krystalle. — $AgC_{26}H_{27}O_2$.

13. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{20}H_{14}O_2$.

9-Phenyl-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{20}H_{14}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4} > C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (E I 311). *B.* Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf 9-Phenyl-fluoren-natrium (Syst. Nr. 2357) in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 203). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 193° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen oder beim Erwärmen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes 9-Phenyl-fluoren.

2. Carbonsäuren $C_{21}H_{16}O_2$.

Triphenylacrylsäure-methylester $C_{22}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C{:}C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 719). Ließ sich mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther nicht in Reaktion bringen (K. H. MEYER, SCHUSTER, *B.* **55**, 819).

Triphenylacrylsäure-nitril, Triphenyl-cyan-äthylen $C_{21}H_{15}N = (C_6H_5)_2C{:}C(C_6H_5)\cdot CN$ (H 719; E I 312). Zur Bildung aus Benzophenon und Natrium-benzylcyanid (BODROUX, *C. r.* **152**, 1596; E I 312) vgl. SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 57. — F: 165°. — Die äther. Lösung färbt sich beim Eintragen von Natrium erst blauviolett, dann braunschwarz und zuletzt blutrot; beim Zersetzen mit Alkohol erhält man α.β.β-Triphenyl-propionitril.

3. Carbonsäuren $C_{22}H_{18}O_2$.

1. *1.3.3-Triphenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), α.γ.γ-Triphenyl-vinylessigsäure* $C_{22}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C{:}CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 1.1.3-Triphenyl-propen-(1) mit α-Phenyl isopropyl-kalium in Äther (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 26) oder von 3-Methoxy-1.1.3-triphenyl-propen-(1) mit Kalium-Natrium-Legierung in Äther (Z., Mitarb.) und Einleiten von Kohlendioxyd in die Reaktionsgemische. — Blättchen (aus Eisessig). F: 166° bis 167°. — Liefert bei der katalytischen Hydrierung α.γ.γ-Triphenyl-buttersäure.

2. *β-Phenyl-β-[fluorenyl-(9)]-propionsäure, β-[Fluorenyl-(9)]-hydrozimtsäure* $C_{22}H_{18}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4} > CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von β-[Fluorenyl-(9)]-zimtsäure (S. 508) mit Natriumamalgam und Sodalösung (RUHEMANN, *B.* **53**, 289). — Prismen (aus Alkohol). F: 184—185°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

4. Carbonsäuren $C_{24}H_{22}O_2$.

10-[α-Phenyl-isopropyl]-9.10-dihydro-anthracen-carbonsäure-(9) $C_{24}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt Anthracen auf α-Phenyl-isopropyl-kalium in Benzol oder Äther einwirken und leitet Kohlendioxyd ein (ZIEGLER, BÄHR, *B.* **61**, 261; Z., D.R.P. 487727; *C.* **1930** I, 2006; *Frdl.* **16**, 69). — Blättchen (aus Eisessig). F: 206—207°. — $AgC_{24}H_{21}O_2$.

CO_2H / CH / CH / $C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$

5. Carbonsäuren $C_{25}H_{24}O_2$.

9-[α.β-Dimethyl-β-phenyl-propyl]-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{25}H_{24}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 9-Äthyliden-fluoren auf α-Phenyl-isopropyl-kalium in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in das Reaktionsgemisch (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 27). — Krystalle (aus Eisessig). F: 113°. — $AgC_{25}H_{23}O_2$.

14. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{21}H_{14}O_2$.

1. ***9-[2-Carboxy-phenyl]-anthracen, 2-[Anthranyl-(9)]-benzoesäure*** $C_{21}H_{14}O_2$, Formel I. *B.* Aus dem Lacton des 10-Oxy-10-[2-carboxy-phenyl]-anthrons-(9) (Syst. Nr. 2488) durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbad (COOK, *Soc.* **1928**, 64). — Nadeln (aus Alkohol). F: 250—251°. — Die verd. Lösungen der schwerlöslichen Alkalisalze fluorescieren violett.

2. ***9-[2-Carboxy-benzyliden]-fluoren*** $C_{21}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > C{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2.7-Dibrom-9-[2-carboxy-benzyliden]-fluoren $C_{21}H_{12}O_2Br_2$, Formel II. *B.* Durch Kondensation von 2.7-Dibrom-fluoren mit Phthalaldehydsäure in siedender Natriumäthylat-Lösung (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **55**, 2039). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 224°.

I. $C_6H_4 \cdot CO_2H$ II. $CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, Br, C, Br III. CO_2H, CH_2

Äthylester $C_{23}H_{16}O_2Br_2 = C_{13}H_6Br_2{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure (SIEGLITZ, JASSOY, *B.* **55**, 2039). — Gelbe Nadeln. F: 140°.

2. Carbonsäuren $C_{22}H_{16}O_2$.

1. ***Di-α-naphthylessigsäure*** $C_{22}H_{16}O_2 = (C_{10}H_7)_2CH \cdot CO_2H$.

Diäthylamid $C_{26}H_{25}ON = (C_{10}H_7)_2CH \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Di-α-naphthyl-glykolsäure-diäthylamid mit Zinn(II)-chlorid und alkoh. Salzsäure (MCKENZIE, DUFF, *B.* **60**, 1338). — Tafeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 204—205°. Schwer löslich in Äther und Petroläther. Die Lösung in wenig konz. Schwefelsäure ist bläulichgrün und wird beim Erwärmen rein grün. — Wird beim Kochen mit konz. Natronlauge nicht verseift.

2. ***1.1'-Dinaphthylmethan-carbonsäure-(8), 8-[α-Naphthylmethyl]-naphthoesäure-(1)*** $C_{22}H_{16}O_2$, Formel III. *B.* Durch Reduktion von 3-α-Naphthyl-naphthalid (Syst. Nr. 2473) mit Natriumamalgam und wenig siedendem Alkohol (WEISS, FASTMANN, *M.* **47**, 731). — Krystalle (aus Äther). F: 160—162°. Wird durch konz. Schwefelsäure rotbraun gefärbt.

3. ***β-Phenyl-β-[fluorenyl-(9)]-acrylsäure, β-[Fluorenyl-(9)]-zimtsäure,*** β-Diphenylenmethyl-zimtsäure $C_{22}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *B.* **53**, 288). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 219—220°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Sodalösung β-[Fluorenyl-(9)]-hydrozimtsäure (S. 507).

Äthylester $C_{24}H_{20}O_2 = C_{13}H_9 \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Fluoren-carbonsäure-(9)-äthylesters und Phenylpropiolsäure-äthylester in Äther + wenig Alkohol in Wasserstoff-Atmosphäre (RUHEMANN, *B.* **53**, 288). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 98—99°. Löslich in siedendem Alkohol.

4. ***1.9(CH₂) - Benzylen - 9.10 - dihydro - anthracen - carbonsäure - (6) (?)*** $C_{22}H_{16}O_2$, Formel IV. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von 4.10(CO)-Benzoylen-anthron-(9)-carbonsäure-(7)(?) (Syst. Nr. 1328) mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbad (SCHAARSCHMIDT, MAYER-BUGSTRÖM, SEVON, *B.* 58, 160). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168°. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung das Ausgangsmaterial zurück.

3. Carbonsäuren $C_{24}H_{20}O_2$.

[α - Naphthylmethyl] - [β - naphthylmethyl] - essigsäure, β - [α - Naphthyl] - β' - [β-naphthyl]-isobuttersäure $C_{24}H_{20}O_2$, Formel V. *B.* Durch Erhitzen von [α-Naphthylmethyl]-[β-naphthylmethyl]-malonsäure im Hochvakuum (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 302). — $Kp_{0,8}$: 280—290°. — Das durch Einw. von Thionylchlorid erhältliche Chlorid gibt bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol, zuletzt auf dem Wasserbad, 2-[α-Naphthylmethyl]-6.7-benzo-hydrindon-(1) (E II 7, 510) und andere Produkte.

IV. H_2C, CH, CH_2, HO_2C (?) V. $CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$, CO_2H VI. CO_2H

15. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{21}H_{12}O_2$.

Perylen-carbonsäure-(3) $C_{21}H_{12}O_2$, Formel VI. *B.* Beim Erhitzen von Perylen-dicarbonsäure-(3.4)-imid (Syst. Nr. 3232) mit 50 Tln. 0,8%iger Kalilauge auf 260° (I. G. Farbenind., D.R.P. 486491; *Frdl.* 16, 1396). Neben Perylen-dicarbonsäure-(3.9 oder 3.10) bei 40-stdg. Erhitzen des Kaliumsalzes der Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10) mit 18 Tln. 12%iger Kalilauge auf 200—210° im Autoklaven (I. G. Farbenind.). — Orangebraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln; die Lösungen fluorescieren grün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und fluoresciert rot. — Bildet schwer lösliche gelbe Alkalisalze, deren gelbe wäßrige Lösungen blaugrün fluorescieren.

2. Carbonsäuren $C_{24}H_{18}O_2$.

1. ***1-[2-Carboxy-benzhydryl]-naphthalin, 2-[Phenyl-α-naphthyl-methyl]-benzoesäure, 2¹-Phenyl-2¹-α-naphthyl-o-toluylsäure*** $C_{24}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Phenyl-3-α-naphthyl-phthalid mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (MCMULLEN, *Am. Soc.* 44, 2059). — F: 189°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Aceton. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Bariumhydroxyd unter vermindertem Druck auf 210° Diphenyl-α-naphthyl-methan. — $AgC_{24}H_{17}O_2$.

2. ***2-[2-Carboxy-benzhydryl]-naphthalin, 2-[Phenyl-β-naphthyl-methyl]-benzoesäure, 2¹-Phenyl-2¹-β-naphthyl-o-toluylsäure*** $C_{24}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* e i der Reduktion von 3-Phenyl-3-β-naphthyl-phthalid mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (MCMULLEN, *Am. Soc.* 44, 2060). Aus 3-Phenyl-phthalid und Naphthalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (KING, *Am. Soc.* 49, 563). — Krystalle (aus Eisessig) (K.); benzolhaltige Krystalle (aus Benzol), die lufttrocken bei 76—77°, nach dem Trocknen im Vakuum bei 150° schmelzen (McM.). Löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton (McM.). — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Bariumhydroxyd im Vakuum auf ca. 225° unter vermindertem Druck Diphenyl-β-naphthyl-methan (McM.). — $AgC_{24}H_{17}O_2$ (McM.).

16. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{26}H_{20}O_2$.

1. ***2'-Benzhydryl-diphenyl-carbonsäure-(2)*** $C_{26}H_{20}O_2$, Formel VII auf S. 510 (H 721). *B.* Aus 2'-[α-Oxy-benzhydryl]-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 1097) oder ihrem Lacton (Syst. Nr. 2473) bei 5-stdg. Erhitzen mit rotem Phosphor und Jod in wenig Wasser enthaltendem Eisessig, neben wenig 9.9-Diphenyl-fluoren-carbonsäure-(4) (SSERGEJEW, Ж. 61, 1434; *C.* 1930 II,

391). — Die durch Ansäuern der wäßr. Lösung eines Alkalisalzes erhaltene freie Säure krystallisiert aus Benzol + Aceton oder aus wäßr. Aceton in Tafeln mit 1 H_2O. Schmilzt bei 154—155°, erstarrt wieder und schmilzt erneut (ebenso wie auf anderem Wege erhaltene wasserfreie Krystalle) bei 179—180°. Leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 2'-[α-Oxy-benzhydryl]-diphenyl-carbonsäure-(2). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und nimmt beim Aufbewahren oder Erwärmen gelbe Farbe und rote Fluorescenz an. — $KC_{26}H_{19}O_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_{27}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen der Säure mit PCl_5 und Umsetzen des entstandenen Chlorids mit Methanol auf dem Wasserbad (SSERGEJEW, Ж. **61**, 1436, 1445; *C.* **1930** II, 391). — Tafeln oder Prismen (aus Aceton + Methanol). F: 115—116°. Leicht löslich in Aceton und Äther, schwer in Methanol und Alkohol. Gibt keine Färbung mit konz. Schwefelsäure.

CO_2H / $CH(C_6H_5)_2$ VII. — H_2C, H_2C, $CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ VIII. — H_2C, H_2C, $CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ IX.

2. ***5-[2-Carboxy-benzhydryl]-acenaphthen, Phenyl-[2-carboxy-phenyl]-[acenaphthenyl-(5)]-methan*** $C_{26}H_{20}O_2$, Formel VIII. *B.* Bei der Reduktion von 3-Phenyl-3-[acenaphthenyl-(5)]-phthalid mit Zink in alkoh. Kalilauge (LORRIMAN, *Am. Soc.* **47**, 214). — F: 220°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und heißem Benzol. — Gibt bei der Destillation mit überschüssigem Bariumhydroxyd 5-Benzhydryl-acenaphthen.

Methylester $C_{27}H_{22}O_2 = C_{12}H_9 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 135—136° (LORRIMAN, *Am. Soc.* **47**, 214).

2. Carbonsäuren $C_{27}H_{22}O_2$.

5-[4'-Methyl-2-carboxy-benzhydryl]-acenaphthen, [2-Carboxy-phenyl]-p-tolyl-[acenaphthenyl-(5)]-methan $C_{27}H_{22}O_2$, Formel IX. *B.* Bei der Reduktion von 3-p-Tolyl-3-[acenaphthenyl-(5)]-phthalid mit Zink in alkoh. Kalilauge (LORRIMAN, *Am. Soc.* **47**, 214). — Aus Alkohol. F: 210°. — Liefert bei der Destillation mit überschüssigem Bariumhydroxyd 5-[4-Methyl-benzhydryl]-acenaphthen.

Methylester $C_{28}H_{24}O_2 = C_{12}H_9 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 147° (LORRIMAN, *Am. Soc.* **47**, 214).

17. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{26}H_{18}O_2$.

9.9-Diphenyl-fluoren-carbonsäure-(4) $C_{26}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'-[α-Oxy-benzhydryl]-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 1097) oder ihrem Lacton (Syst. Nr. 2473) bei der Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig (SSERGEJEW, Ж. **61**, 1436; *C.* **1930** II, 391) oder, neben überwiegenden Mengen 2'-Benzhydryl-diphenyl-carbonsäure-(2), bei 5-stdg. Erhitzen mit rotem Phosphor und Jod in wenig Wasser enthaltendem Eisessig (Ss., Ж. **61**, 1434; *C.* **1930** II, 391). — Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 256—257°. Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Löst sich in der Wärme in Ammoniak und in verd. Natronlauge; die Lösungen trüben sich beim Abkühlen unter Ausscheidung von Flocken. Gibt mit konz. Schwefelsäure beim Erwärmen oder längeren Aufbewahren eine bräunliche Lösung. — Liefert bei der Destillation mit 2 Tln. Calciumoxyd im Vakuum 9.9-Diphenyl-fluoren.

$C(C_6H_5)_2$ / CO_2H

Methylester $C_{27}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C_{13}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und methylalkoholischer Schwefelsäure (SSERGEJEW, Ж. **61**, 1443; *C.* **1930** II, 391). — Nadeln (aus Methanol). F: 203° bis 204°.

2. Carbonsäuren $C_{28}H_{22}O_2$.

1. ***1.1.3.3-Tetraphenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), α.α.γ.γ-Tetraphenyl-vinylessigsäure*** $C_{28}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Tetraphenylallen mit Natrium in Äther, Umsetzen der Natriumverbindung (Syst. Nr. 2357) mit

Kohlendioxyd und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 236). Aus Äthyl-[α.α.γ.γ-tetraphenyl-allyl]-äther (E II **6**, 730) durch Umsetzung mit Natrium in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (SCH., B., *A.* **463**, 238). — Tafeln (aus Benzin). F: 179°. — Reagiert nicht mit Brom. — $NaC_{28}H_{21}O_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{29}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C{:}CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 243). Bei der Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf die Natriumverbindung des Tetraphenylallens (Syst. Nr. 2357) (SCH., B., *A.* **463**, 242). — Krystallisiert aus Benzin in Würfeln und Nadeln, die sich beim Umkrystallisieren aus Benzin teilweise ineinander umwandeln. Beide Formen schmelzen bei 117—118°.

α.α.γ.γ-**Tetraphenyl-vinylthioessigsäure-äthylamid** $C_{30}H_{27}NS = (C_6H_5)_2C{:}CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylsenföl auf die Kaliumverbindung aus Äthyl-[α.α.γ.γ-tetraphenyl-allyl]-äther (E II **6**, 730) oder auf die Natriumverbindung des Tetraphenylallens (Syst. Nr. 2357) in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 243). — Prismen und Tafeln (aus Benzin). F: 173°.

2. ***1.2.3-Triphenyl-hydrinden-carbonsäure-(1 oder 2)*** $C_{28}H_{22}O_2 =$ $C_6H_5\cdot HC{<}^{CH(C_6H_5)}_{C_6H_4}{>}C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_4{<}^{CH(C_6H_5)}_{CH(C_6H_5)}{>}C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Lithium auf 1.1.3.3-Tetraphenyl-propen-(1) in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 52). — Krystalle (aus Xylol). F: 275°. Sehr leicht löslich in Benzol, Essigester und Chloroform, löslich in Aceton, unlöslich in Benzin. — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk im Rohr auf 280° sehr geringe Mengen eines als niedrigerschmelzendes 1.2.3-Triphenyl-hydrinden angesehenen Kohlenwasserstoffs.

Methylester $C_{29}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_3C_9H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan in absol. Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 53). — Tafeln und Prismen (aus Benzin). F: 151°.

3. ***1.3.3-Triphenyl-1.2-o-phenylen-propan-carbonsäure-(x)*** $C_{28}H_{22}O_2$, Carboxyl-Derivat des Kohlenwasserstoffs nebenstehender Formel. *B.* Aus 1.3.3-Triphenyl-1.2-o-phenylen-propan (E II **5**, 683) durch Einw. von Natrium oder Lithium in Äther oder von Lithiumäthyl in Benzol und Behandlung der Reaktionsprodukte mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 249). — Nicht rein erhalten. Krystalle (aus Methanol). Schmilzt oberhalb 300°.

[Formel: Benzolring mit —CH·CH(C6H5)2 und —CH·C6H5]

3. Carbonsäuren $C_{30}H_{26}O_2$.

9-[α.β-Diphenyl-isobutyl]-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{30}H_{26}O_2 = {}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C{<}^{CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_5}_{CO_2H}$. *B.* Beim Behandeln von 9-Benzyliden-fluoren mit α-Phenylisopropyl-kalium in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in die entstandene ziegelrote Flüssigkeit (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 23). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205—206° (Zers.).

18. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_2$.

1.2.4-Triphenyl-1.4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(1) $C_{29}H_{22}O_2$, Formel I. *B.* Durch Einw. von Natrium auf β.β-Diphenylvinylbromid in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (BLUM, *B.* **62**, 886). — Stäbchen (aus Isoamylalkohol). F: 238—239° (Zers.).

[Formel I: C6H5, CO2H, C·C6H5, CH, CH, C6H5] [Formel II: CO2H, C6H5, C6H5, C6H5]

19. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_2$.

2.3.4-Triphenyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 2.3.4-Triphenyl-naphthoesäure-(1) $C_{29}H_{20}O_2$, Formel II. *B.* Neben überwiegenden Mengen 1.2.3-Triphenyl-1.2-dihydronaphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid bei der Einw. von Lithium auf Tolan in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 79; vgl. B., ZWECKER, *A.* **487** [1931], 157, 162). — Prismen (aus Eisessig). F: 258° (Zers.).

[H. RICHTER]

B. Dicarbonsäuren.

1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_5H_6O_4$.

1. *Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)* $C_5H_6O_4$ = H_2C / H_2C >$C(CO_2H)_2$ (H 721). Zur Darstellung aus dem Diäthylester durch Verseifung (H 722) vgl. KÜSTER, GRASSNER, *H.* **145**, 48. Darstellung durch Verseifung von 1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester mit alkoh. Kalilauge: VOGEL, *Soc.* **1929**, 1488. — Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 in wäßr. Lösung bei 25°: ca. $1{,}4 \times 10^{-2}$ (durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt) (V., *Soc.* **1929**, 1493). — Gibt beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Cymol oder Naphthalin Cyclopropancarbonsäure (SKRAUP, BINDER, *B.* **62**, 1133). Umwandlung in α.γ-Dibrom-äthylmalonsäure (vgl. H 722) erfolgt auch bei der Einw. von Brom im ultravioletten Licht in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung; in Chloroform-Lösung bildet sich ein zähflüssiges Öl, das bei der Destillation unter vermindertem Druck in 2-Brom-cyclopropan-carbonsäure-(1) übergeht (NICOLET, SATTLER, *Am. Soc.* **49**, 2070). Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) wird durch unterchlorige und unterbromige Säure bei 0° nicht verändert (N., S.).

Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_3H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 722; E I 314). *B.* Beim Kochen von Acetylmalonsäure-diäthylester mit Äthylenbromid und Natriumäthylat-Lösung (KÜSTER, GRASSNER, *H.* **145**, 52). — Zur Darstellung durch Erhitzen von Äthylenbromid mit Malonester und Natriumäthylat-Lösung auf 100° nach PERKIN (s. H 721 bei der freien Säure) vgl. DOX, YODER, *Am. Soc.* **43**, 2097; JONES, SCOTT, *Am. Soc.* **44**, 413; K., G., *H.* **145**, 46. — Kp_{769}: 218° (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1927**, 143); Kp_{748}: 214—216° (korr.) (D., Y.); $Kp_{718,5}$: 210—211° (GANE, INGOLD, *Soc.* **1926**, 15); Kp_{11}: 99—100° (K., GR., *H.* **145**, 49). D_4^{50}: 1,034; D_4^{93}: 0,988; D_4^{139}: 0,940 (S., W.). Oberflächenspannung zwischen 25° (31,28) und 189° (15,52 dyn/cm): S., W. Parachor: S., W.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2115. Magnetische Susceptibilität [1]): PASCAL, *C. r.* **181**, 657. — Kinetik der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 27°: GANE, INGOLD, *Soc.* **1926**, 17. Liefert bei der Einw. von Brom bei 0° hauptsächlich 2-Brom-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, bei 50° im ultravioletten Licht hauptsächlich α.γ-Dibrom-äthylmalonsäure-diäthylester (NICOLET, SATTLER, *Am. Soc.* **49**, 2069). Beim Erhitzen mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung entstand neben Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-monoamid ein amorphes Produkt der Zusammensetzung $C_6H_6O_3N_2$, das auch beim Erhitzen von Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diamid mit Diphenylcarbonat auf 190—200° erhalten wurde und bei langem Kochen mit 10%iger Natronlauge, Ansäuern und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 200° eine Säure vom Schmelzpunkt 152° (korr.) ergab (DOX, YODER, *Am. Soc.* **43**, 2098). Analoge Produkte der Zusammensetzung $C_6H_7O_2N_3$ und $C_6H_6O_2N_2S$ wurden bei den entsprechenden Umsetzungen mit Guanidincarbonat bzw. Thioharnstoff erhalten (D., Y.).

Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{33}H_{26}O_6 = C_3H_4[CO \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) mit Diphenylketen in Äther (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* **6**, 303). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther). F: 81°. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd.

Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-monoamid $C_5H_7O_3N = C_3H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Wurde beim Erhitzen von Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung im Autoklaven auf 105° erhalten (DOX, YODER, *Am. Soc.* **43**, 2098, 2099). — Krystalle. F: 195°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-äthylester-amid $C_7H_{11}O_3N = C_3H_4(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 6—8-stdg. Schütteln von Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester mit Ammoniak (D: 0,88) bei Zimmertemperatur (INGOLD, SAKO, THORPE, *Soc.* **121**, 1189). Neben anderen Produkten beim Behandeln von [β-Brom-äthyl]-malonsäure-diäthylester mit Ammoniak in Äther bei Zimmertemperatur (KÜSTER, GRASSNER, *H.* **145**, 50). — Blättchen (aus Aceton), Krystalle (aus Äther). F: 125° (I., S., TH.; K., G.).

Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diamid $C_5H_8O_2N_2 = C_3H_4(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei 18-stdg. Einw. von konz. Ammoniak auf Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester bei Zimmertemperatur (DOX, YODER, *Am. Soc.* **43**, 2100; INGOLD, SAKO, THORPE, *Soc.* **121**, 1189). Neben anderen Produkten beim Behandeln von [β-Brom-äthyl]-malonsäure-diäthylester mit Ammoniak

---

[1]) Es ist anzunehmen, daß unter der nicht näher bezeichneten Säure des Originals Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) zu verstehen ist [BEILSTEIN-Redaktion].

in Äther bei Zimmertemperatur (KÜSTER, GRASSNER, *H.* **145**, 50). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 198° (D., Y.), 192—194° (I., S., TH.), 189—190° (K., G.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther (I., S., TH.; K., G.). — Reaktion mit Diphenylcarbonat s. S. 512 im Artikel Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester. — $HgC_5H_6O_2N_2$. Pulver (K., G.).

Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-bis-bromamid $C_5H_6O_2N_2Br_2 = C_3H_4(CO \cdot NHBr)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10%iger Kalilauge in eine Mischung aus Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diamid und Brom (INGOLD, SAKO, THORPE, *Soc.* **121**, 1190). — Blaßgelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 163° ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Zersetzt sich in Alkohol- und Essigester-Lösung schnell unter Rückbildung von Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diamid. Gibt bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung 5.5-Äthylenhydantoin.

Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-äthylester-nitril, 1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_7H_9O_2N = C_3H_4(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 722; E I 314). Zur Darstellung aus Cyanessigester und Äthylenbromid in Natriumäthylat-Lösung (H 722; E I 314) vgl. JONES, SCOTT, *Am. Soc.* **44**, 413. — Kp_{761}: 215—216° (VOGEL, *Soc.* **1929**, 1488). — Liefert beim Bromieren bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunkts α.γ-Dibrom-α-cyan-buttersäure-äthylester und nicht rein isolierten 2-Brom-1-cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester (NICOLET, SATTLER, *Am. Soc.* **49**, 2070).

2-Brom-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester $C_9H_{13}O_4Br$ = $\begin{matrix} H_2C \\ BrHC \end{matrix}\!\!>\!C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, am besten unter Kühlung mit Eis (NICOLET, SATTLER, *Am. Soc.* **49**, 2069). — Gibt beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure α.γ-Dibrom-buttersäure.

2. ***Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_5H_6O_4 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH \cdot CO_2H \\ CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) ***cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_5H_6O_4 = C_3H_4(CO_2H)_2$ (H 723). *B.* Das Anhydrid entsteht aus Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2) (vgl. H 723) auch bei der Destillation im Vakuum (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* **12**, 1153); zur Isolierung des Anhydrids behandelt man das Reaktionsgemisch mit Acetylchlorid (FI., SP.; vgl. a. FEOFILAKTOW, Ж. **61**, 1174; *C.* **1930** I, 1471). Entsteht neben der trans-Form (S. 514) und anderen Produkten bei der Einw. von siedender 6n-methylalkoholischer Kalilauge auf α-Brom-glutarsäure-diäthylester (INGOLD, *Soc.* **119**, 311, 319), auf α.β-Dibrom-glutarsäure (FARMER, I., *Soc.* **119**, 2011, 2017) und auf α-Brom-glutaconsäure-diäthylester (E II 2, 650) (FA., I., *Soc.* **119**, 2020). — F: 139° (korr.) (VERKADE, *R.* **41**, 214). — Bei der Elektrolyse einer zur Hälfte neutralisierten wäßrigen Lösung entstehen an der Anode (Platin) geringe Mengen Allen (FI., SP., *Helv.* **12**, 1155; FI., *Z. El. Ch.* **35**, 710). — $Na_2C_5H_4O_4 + 2^1/_2 H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (FI., SP.). — Das Kaliumsalz ist sehr hygroskopisch (FI., SP.).

Monomethylester $C_6H_8O_4 = C_3H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (Syst. Nr. 2476) mit Natriummethylat-Lösung unter Eiskühlung (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* **12**, 1163). — Das Natriumsalz liefert bei der Elektrolyse in methylalkoholischer Lösung cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester und eine ungesättigte Verbindung $C_{10}H_{14}O_4$ (Kp_3: 160°), die bei der Verseifung in eine bei 180° schmelzende, ebenfalls ungesättigte Säure übergeht (F., SP., *Helv.* **12**, 1163; vgl. F., *Z. El. Ch.* **35**, 711). — $NaC_6H_7O_4$. Leicht löslich in Methanol (F., SP.).

Dimethylester $C_7H_{10}O_4 = C_3H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (E I 315). Kp_3: 110° (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* **12**, 1163).

Monoäthylester $C_7H_{10}O_4 = C_3H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Monomethylester (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* **12**, 1162). — Das Natriumsalz liefert bei der Elektrolyse in wäßr. Lösung unter Kühlung cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester und geringe Mengen eines ungesättigten Esters (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* **12**, 1163). — $NaC_7H_9O_4$. Krystallmasse (F., SP.).

Diäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_3H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) mit Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* **12**, 1162). — Öl von charakteristischem Geruch. Kp_{14}: 124° (F., SP.); Kp_{11}: 106,5—107,5° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1927**, 144). D_4^{13}: 1,062; D_4^{54}: 1,020; D_4^{91}: 0,993 (S., W.). Oberflächenspannung zwischen 11° (33,41 dyn/cm) und 90° (25,17 dyn/cm): S., W.

Polymeres cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-peroxyd $(C_5H_4O_4)_x$ = $\left(H_2C\!<\!\begin{matrix} CH \cdot CO \cdot O \\ CH \cdot CO \cdot O \end{matrix}\right)_x$. *B.* Aus in Benzol gelöstem cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-dichlorid und konz. Natriumperoxyd-Lösung unter Eiskühlung (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* **12**, 1158). — Wurde nicht

rein erhalten. Amorphes Pulver. Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei ca. 93°; explodiert bei raschem Erhitzen bei 85°. Verpufft auch durch Schlag. Löslich in Aceton und Pyridin, unlöslich in Äther, Alkohol, Wasser, Chloroform und Benzol. — Liefert bei der Explosion in einer auf 110° erhitzten Bombe wenig Methan, Äthylen, Acetylen, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoff und einen kohligen Rückstand (F., SP., *Helv.* **12**, 1160; F., *Z. El. Ch.* **35**, 710).

cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-dichlorid $C_5H_4O_2Cl_2 = C_3H_4(COCl)_2$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (FICHTER, SPIEGELBERG, *Helv.* **12**, 1158). — Kp_{12}: 102°. — Die Lösung in Benzol gibt mit Natriumperoxyd-Lösung unter Eiskühlung polymeres cis-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-peroxyd (S. 513).

b) ***Inakt. trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_5H_6O_4 = C_3H_4(CO_2H)_2$ (H 723). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von α-Brom-glutarsäure-diäthylester (INGOLD, *Soc.* **119**, 311, 318, 319), von α.β-Dibrom-glutarsäure und von α-Brom-glutaconsäure-diäthylester (FARMER, I., *Soc.* **119**, 2011, 2017, 2020) mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge oder 2n-Sodalösung. Bei der Reduktion von Cyclopropen-(2)-dicarbonsäure-(1.2) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (F., I., *Soc.* **119**, 2015). Durch Oxydation von 2-Isopropenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) und von 2-Acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) mit Permanganat in der Wärme (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* **7**, 402). — F: 174° (I.).

c) ***Substitutionsprodukte von Cyclopropan-dicarbonsäuren-(1.2).***

1-Brom-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $C_5H_5O_4Br = H_2C\langle{}^{CBr\cdot CO_2H}_{CH\cdot CO_2H}$. *B.* Neben anderen Produkten bei langem Kochen von Estern der α.α'-Dibrom-glutarsäure (Gemische aus racemischer und Meso-Form) mit 2n-Sodalösung (INGOLD, *Soc.* **119**, 324, 326, 327). Wird bei der Umsetzung von α.α'-Dibrom-glutarsäure-diäthylester (Gemisch aus racemischer und Meso-Form) mit Natriummalonester in Alkohol und Hydrolyse der bei 110—170° (12 mm) übergehenden Anteile des Reaktionsprodukts mit Salzsäure erhalten (ING, PERKIN, *Soc.* **127**, 2394). — Prismen (aus Äther + Chloroform). Krystalle (aus Aceton + Benzol). F: 172° (INGOLD), 175° (ING, P.). Leicht löslich in Äther (INGOLD). — Liefert bei wochenlangem Kochen mit überschüssiger Sodalösung Cyclopropanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2) (INGOLD, *Soc.* **119**, 326). Beim Kochen mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge entstehen 1-Methoxy-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) und α-Oxo-glutarsäure (INGOLD, *Soc.* **119**, 327). — $Ag_2C_5H_3O_4Br$. Lichtbeständig (INGOLD, *Soc.* **119**, 325).

Dimethylester $C_7H_9O_4Br = C_3H_3Br(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus racemischem α.α'-Dibrom-glutarsäure-dimethylester bei der Einw. von überschüssiger Natriummethylat-Lösung bei Zimmertemperatur (ING, PERKIN, *Soc.* **127**, 2394). Neben anderen Produkten bei der Reaktion von α.α'-Dibrom-glutarsäure-dimethylester mit Natrium-malonsäuredimethylester in Methanol (ING, P., *Soc.* **127**, 2395). — Kp_{15}: 134—135°. — Liefert bei Einw. von Natrium-malonsäuredimethylester in Methanol auf dem Dampfbad Bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-trimethylester (?).

Diäthylester $C_9H_{13}O_4Br = C_3H_3Br(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus α.α'-Dibrom-glutarsäure-diäthylester (Gemisch aus racemischer und Meso-Form) beim Behandeln mit den Natriumverbindungen des Malonesters, Acetessigesters, Cyanessigesters oder Benzoylessigesters, zuletzt bei Siedetemperatur (ING, PERKIN, *Soc.* **127**, 2390, 2394, 2396, 2397). — Reagiert mit Natriummalonester analog dem Dimethylester (I., P., *Soc.* **127**, 2389, 2395).

1-Jod-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $C_5H_5O_4I = H_2C\langle{}^{CI\cdot CO_2H}_{CH\cdot CO_2H}$. *B.* Aus flüssigem α.α'-Dijod-glutarsäure-dimethylester durch Einw. von Natriummethylat-Lösung und nachfolgende Hydrolyse mit Salzsäure bei Zimmertemperatur (ING. PERKIN, *Soc.* **127**, 2394). — Krystalle (aus Salzsäure). F: 176—177°. Leicht löslich in Wasser.

2. Dicarbonsäuren $C_6H_8O_4$.

1. ***Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_6H_8O_4 = H_2C\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C(CO_2H)_2$ (H 724). Darstellung des Äthylesters (H 724) s. u. bei diesem. Bei der Darstellung durch Hydrolyse von 1-Cyan-cyclobutan-carbonsäure-(1)-äthylester (vgl. H 724) trennt man gleichzeitig entstandene Malonsäure als Bariumsalz ab (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1927**, 146). — F: 156,5° (korr.) (S., W.), 159° (Zers.) (VOGEL, *Soc.* **1929**, 1489). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 in Wasser bei 25°: $6{,}96\times10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit) (V., *Soc.* **1929**, 1492).

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_4H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 725; E I 315). Darstellung durch Umsetzung von Natriummalonester mit Trimethylenbromid (s. H 724 bei der freien Säure): DOX, YODER, *Am. Soc.* **43**, 680; ADVANI, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **6** [1923], 49; HEISIG, STODOLA,

Org. Synth. **23** [1943], 16. — Riecht nicht campherähnlich, sondern fruchtartig (D., Y.). $Kp_{757,7}$: 224,5—225,5° (GANE, INGOLD, *Soc.* **1926**, 15); Kp_{755}: 228,5—229,5° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1927**, 146); Kp_8: 96—98° (ZELINSKY, KASANSKY, *B.* **60**, 711). $D_4^{51,5}$: 1,017; D_4^{70}: 0,990; D_4^{99}: 0,969 (S., W.). Oberflächenspannung bei 15°: 32,51, bei 49°: 28,70, bei 81°: 25,24 dyn/cm (S., W.). Parachor: S., W.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2115. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Cyclobutylcarbinol und 1.1-Bis-oxymethyl-cyclobutan (Z., K.). Kinetik der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 27°: G., I., *Soc.* **1926**, 17. Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung im Autoklaven auf 105° bis 108° 5.5-Trimethylen-barbitursäure; reagiert analog mit Thioharnstoff, N-Alkyl-harnstoffen und Semicarbazid sowie (unter Bildung von Barbitursäureimiden) mit Guanidin und Dicyandiamid; bei der Umsetzung mit Benzamidin erhält man 4.6-Dioxo-2-phenyl-5.5-trimethylen-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin (DOX, YODER, *Am. Soc.* **43**, 681, 683).

Diamid $C_6H_{10}O_2N_2 = C_4H_6(CO \cdot NH_2)_2$ (E I 315). Zur Bildung aus Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester und Ammoniak vgl. DOX, YODER, *Am. Soc.* **43**, 684; INGOLD, SAKO, THORPE, *Soc.* **121**, 1191. — F: 275—277° (I., S., TH.), 278° (korr.) (D., Y.).

Bis-bromamid $C_6H_8O_2N_2Br_2 = C_4H_6(CO \cdot NHBr)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Kalilauge in eine Mischung aus Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diamid und Brom (INGOLD, SAKO, THORPE, *Soc.* **121**, 1191). — Blaßgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 160° ohne zu schmelzen. — Liefert bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung 5.5-Trimethylen-hydantoin.

Mononitril, 1-Cyan-cyclobutan-carbonsäure-(1) $C_6H_7O_2N = C_4H_6(CN) \cdot CO_2H$ (H 725). Krystalle (aus Benzol). F: 67—68° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1927**, 145).

Äthylester-nitril, 1-Cyan-cyclobutan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_8H_{11}O_2N = C_4H_6(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 315). Zur Darstellung aus Cyanessigester, Trimethylenbromid und Natriumäthylat-Lösung (vgl. E I 315) vgl. SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1927**, 145. — Kp_{762}: 215,5—216° (korr.). $D_4^{13,5}$: 1,045; D_4^{43}: 1,015; $D_4^{70,5}$: 0,988; D_4^{98}: 0,966. Oberflächenspannung zwischen 13,5° (35,68) und 126,5° (23,49 dyn/cm): S., W.

2. ***Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_8O_4 = \begin{matrix} H_2C—CH \cdot CO_2H \\ | \quad\quad | \\ H_2C—CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. Durch neuere Untersuchungen (BODE, *B.* **67** [1934], 332; ELLINGBOE, FUSON, *Am. Soc.* **56** [1934], 1775 Anm. 4; vgl. a. INGOLD, *Soc.* **119**, 965; LENNON, PERKIN, *Soc.* **1928**, 1523) werden die älteren Angaben über cis- und trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (H 725) bestätigt; die trans-Konfiguration der Säure vom Schmelzpunkt 131° wurde außerdem von GOLDSWORTHY (*Soc.* **125**, 2012) durch Spaltung in die optischen Antipoden bewiesen. Die von KUHN, WASSERMANN (*Helv.* **11**, 600) beschriebene „cis-Cyclobutan-dicarbonsäure" vom Schmelzpunkt 97—98° wurde bei späteren Untersuchungen (BODE; ELLINGBOE, FUSON) nicht wieder erhalten.

a) ***Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) vom Schmelzpunkt 137—138°, cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_8O_4 = C_4H_6(CO_2H)_2$ (H 725). *B.* In sehr geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von α-Chlor (oder α-Brom)-adipinsäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (INGOLD, *Soc.* **119**, 954, 965). Aus Cyclobutantetracarbonsäure-(1.1.2.2) durch Erhitzen auf 180°, Behandeln mit Acetylchlorid und Kochen des so erhaltenen Anhydrids mit Wasser (LENNON, PERKIN, *Soc.* **1928**, 1523). — F: 137—138° (L., P.).

b) ***Rechtsdrehende trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_8O_4 = C_4H_6(CO_2H)_2$. *B.* Durch Spaltung von dl-trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) mit Hilfe von Chinin in Wasser; das Salz der linksdrehenden Form scheidet sich zuerst aus (GOLDSWORTHY, *Soc.* **125**, 2013). — Krystalle (aus Salzsäure). F: 105°. $[\alpha]_D^{30}$: +123,3° (Wasser; c = 1,2).

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_4H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Kp_{761}: 236° (GOLDSWORTHY, *Soc.* **125**, 2013). $[\alpha]_D^{30}$: +77,9° (Aceton; c = 1,7).

c) ***Linksdrehende trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_8O_4 = C_4H_6(CO_2H)_2$. *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Säure. — Nadeln (aus Salzsäure). F: 105° (GOLDSWORTHY, *Soc.* **125**, 2012). $[\alpha]_D^{30}$: —124,3° (Wasser; c = 0,8). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_8O_4 + 8H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwerer löslich in Wasser als das Chininsalz der d-Form.

d) ***Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) vom Schmelzpunkt 131°, dl-trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_8O_4 = C_4H_6(CO_2H)_2$ (H 725). *B.* Durch thermische Zersetzung von Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.1.2) und Erhitzen des erhaltenen Gemisches von cis- und trans-Form mit konz. Salzsäure auf 190° (FUSON, KAO, *Am. Soc.* **51**, 1539). — Rhomben (aus Benzol). F: 130° (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 600). Schwer löslich in konz. Salzsäure (K., W.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 4419,0 cal/g (K., W.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 in wäßr. Lösung bei 19°: $1,63 \times 10^{-4}$ (K., W.), bei 20°:

1,70×10^{-4} (BODE, *B.* 67, 333); der 2. Stufe k_2 in wäßr. Lösung bei 20°: 2,46×10^{-6} (alle Werte potentiometrisch bestimmt) (K., W.); Dissoziationskonstante der 1. und 2. Stufe in 50%igem Methanol bei 18—19°: K., W. — Läßt sich mit Hilfe von Chinin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (GOLDSWORTHY, *Soc.* 125, 2012). — Bariumsalz. Sechsseitige Platten. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (K., W., *Helv.* 11, 604).

3. ***1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_8O_4 = H_2C\langle{}^{C(CH_3)\cdot CO_2H}_{CH\cdot CO_2H}$.

a) ***cis-1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot C_3H_3(CO_2H)_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen trans-1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) und anderen Produkten beim Erhitzen von α'-Brom-α-methyl-glutarsäure-diäthylester (E II 2, 581) auf 100°, Eintragen des Reaktionsprodukts in siedende 6n-methylalkoholische Kalilauge, mehrmaligen Eindampfen mit Wasser, Ansäuern mit Salzsäure und Destillieren unter vermindertem Druck (INGOLD, *Soc.* 127, 395, 398). Vgl. a. Bildung des Dimethylesters (s. u.). Das Anhydrid (Syst. Nr. 2476) entsteht beim Erhitzen der trans-Säure mit Acetylchlorid im Rohr auf 180° (INGOLD, *Soc.* 127, 398; v. AUWERS, KÖNIG, *A.* 496 [1932], 277 Anm.; vgl. v. AU., CAUER, *A.* 470, 305). — F: 142° (I.; v. AU., K.), 141—142,5° (v. AU., C.). — Wandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure teilweise in die trans-Säure um (I.). Geht beim Erhitzen auf 160° oder beim Kochen mit Acetylchlorid in das Anhydrid über (I.).

Dimethylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_3H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge neben trans-1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-dimethylester (s. u.) und anderen Produkten beim Behandeln von Citraconsäure-dimethylester mit Diazomethan in Äther (v. AUWERS, CAUER, *A.* 470, 304; v. AU., KÖNIG, *A.* 496 [1932], 277). Neben geringen Mengen Pyrocinchonsäure-dimethylester bei der thermischen Zersetzung von cis-3-Methyl-Δ^1-pyrazolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (Syst. Nr. 3666) (v. AU., C.; v. AU., K.). — Zwei Präparate zeigten $D_4^{18,8}$: 1,1075; $n_\alpha^{18,8}$: 1,4448; $n_{587,56}^{18,8}$: 1,4475; $n_\beta^{18,8}$: 1,4537 und $D_4^{20,1}$: 1,1089; $n_\alpha^{20,1}$: 1,4448; $n_{587,56}^{20,1}$: 1,4476; $n_\beta^{20,1}$: 1,4540; $n_\gamma^{20,1}$: 1,4596 (v. AU., K., *A.* 496, 280).

b) ***trans-1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure(-1.2)*** $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot C_3H_3(CO_2H)_2$. *B.* s. o. bei cis-1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2). Entsteht ferner neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf α'-Chlor-α-methyl-glutarsäure-diäthylester in der Wärme und Verseifung des Reaktionsgemisches (GOSS, INGOLD, *Soc.* 127, 2779). Bei der Oxydation von 1-Methyl-1-acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(2) mit 2%iger Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 401). — Prismen (aus Aceton + Benzol). F: 168° (I., *Soc.* 127, 396; G., I.), 168—169° (ST., Mitarb.). — Verändert sich nur wenig beim Kochen unter gewöhnlichem Druck (I.). Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 180° das Anhydrid der cis-1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. Nr. 2476) (I.). — $Ag_2C_6H_6O_4$ (I.). — $CaC_6H_6O_4$. Tafeln (I.).

Dimethylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_3H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Citraconsäure-dimethylester und Diazomethan in Äther, neben anderen Produkten (v. AUWERS, CAUER, *A.* 470, 304; v. AU., KÖNIG, *A.* 496 [1932], 277). Bei der thermischen Zersetzung von trans-3-Methyl-Δ^1-pyrazolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester oder von 4-Methyl-Δ^2-pyrazolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (v. AU., C., *A.* 470, 305; v. AU., K.). — $D_4^{18,3}$: 1,1049; $n_\alpha^{18,3}$: 1,4452; $n_{587,56}^{18,3}$: 1,4479; $n_\beta^{18,3}$: 1,4546 (v. AU., K., *A.* 496, 280).

4. ***3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot HC\langle{}^{CH\cdot CO_2H}_{CH\cdot CO_2H}$.

Das H 727 als trans-Form beschriebene Präparat von KÖTZ, STALMANN (*J. pr.* [2] 68, 159), das auch von INGOLD (*Soc.* 121, 2687) durch Kochen von α-Brom-β-methyl-glutarsäure-diäthylester mit 2n-Sodalösung und Ansäuern mit konz. Salzsäure erhalten wurde, war ein Gemisch aller drei Stereoisomeren (F: 108°, 147° und 195°) (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 123, 3345). Einer von FEIST (*A.* 436, 133, 150) durch Reduktion von 1.3-Dibrom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) erhaltenen Säure $C_6H_8O_4$ vom Schmelzpunkt 138—140° kommt vermutlich eine andere Konstitution zu (G., I., TH., *Soc.* 127, 466).

a) ***3c-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1c.2c), Form vom Schmelzpunkt 108°, „cis-cis-Form"*** $C_6H_8O_4$, s. nebenstehende Formel (H 727 als cis-3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) beschrieben). Zur Konfiguration vgl. GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 123, 3345; 127, 465; FEIST, *A.* 436, 131, 149. — *B.* Entsteht neben überwiegenden Mengen der „trans-cis-Form" vielleicht bei der Hydrierung von dl-2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) in Gegenwart von kolloidem Palladium in neutraler wäßriger Lösung (FEIST, *A.* 436, 146, 149; vgl. GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 127, 466). Neben der „trans-Form" (S. 517) bei 30-stdg. Kochen von 3-Methyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2)-triäthylester mit 20%iger Salzsäure unter Abdampfen des Alkohols, Verestern mit Alkohol und Schwefel-

[Formel: CH_3, CO_2H, CO_2H, H, H, H an Cyclopropanring]

säure und nochmaligem 2-stdg. Kochen des destillierten Esters mit 20%iger Salzsäure (G., I., Th., *Soc.* **123**, 3353); entsteht neben der „trans-" und der „trans-cis-Form" bei analoger Behandlung von 3-Methyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester (G., I., Th., *Soc.* **123**, 3354). — Krystalle (aus Benzol). F: 108° (I., *Soc.* **121**, 2688; G., I., Th., *Soc.* **123**, 3355). Ist in 20%iger Salzsäure leichter löslich als die „trans-Form" (G., I., Th., *Soc.* **123**, 3353). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr γ-Methyl-itaconsäure (I., *Soc.* **121**, 2688). Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Behandeln mit Brom in Gegenwart geringer Mengen Jod und Eisen bei 180° 3-Brom-2-methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) (G., I., Th., *Soc.* **123**, 3356). — $Ag_2C_6H_6O_4$. Käsiger Niederschlag (I.). — $CaC_6H_6O_4$. Blättchen (aus Wasser) (I.).

b) ***3t-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1c.2c), Form vom Schmelzpunkt 147°, „trans-cis-Form"*** $C_6H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. Goss, Ingold, Thorpe, *Soc.* **123**, 3345; **127**, 465; Feist, *A.* **436**, 131. Das Mol.-Gew. wurde in Äther ebullioskopisch bestimmt (Feist, *A.* **436**, 148). — *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol und Xylol). F: 147° (Goss, Ingold, Thorpe, *Soc.* **127**, 465 Anm.; Feist, *A.* **436**, 147; Kon, Nanji, *Soc.* **1932**, 2565); niedrigerschmelzende Präparate (vgl. a. Ingold, *Soc.* **121**, 2687 Anm.; G., I., Th., *Soc.* **123**, 3354) enthalten Wasser (G., I., Th., *Soc.* **127**, 465 Anm.; F.; K., N.). Löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Eisessig und heißem Toluol, unlöslich in Essigester, Chloroform, Benzol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff (F.). — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Behandeln mit Brom in Gegenwart von Jod und Eisen bei 180° 3-Brom-2-methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) (Goss, Ingold, Thorpe, *Soc.* **123**, 3356). — Fällungsreaktionen mit Schwermetallsalzen: F., *A.* **436**, 148. — $Ag_2C_6H_6O_4$. Lichtbeständiger Niederschlag (F.). — $BaC_6H_6O_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (F.).

(Formel: CO₂H, H, CO₂H, H, CH₃, H am Cyclopropanring)

Dimethylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot C_3H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (Feist, *A.* **436**, 148). Bei der Hydrierung von dl-2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester in Gegenwart von kolloidalem Palladium (F.). — Öl. Kp: 208,5—209°; Kp_{14}: 100°.

c) ***3t-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1c.2t), Form vom Schmelzpunkt 195°, „trans-Form"*** $C_6H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. Goss, Ingold, Thorpe, *Soc.* **123**, 3345; **127**, 465; Feist, *A.* **436**, 131. — *B.* s. S. 516 bei der „cis-cis-Form". — Krystalle (aus Äther oder Xylol). F: 195°; Kp_{30}: 180° (G., I., Th., *Soc.* **123**, 3353). — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Behandeln mit Brom in Gegenwart von Jod und Eisen bei 180° trans-1.2-Dibrom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2); bei 90—100° entsteht trans-1.3-Dibrom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (G., I., Th., *Soc.* **123**, 3355).

(Formel: CO₂H, H, H, H, CH₃, CO₂H am Cyclopropanring)

d) ***Substitutionsprodukte der 3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäuren-(1.2).***

1-Brom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $C_6H_7O_4Br = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CBr\cdot CO_2H\\ CH\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von α.α'-Dibrom-β-methyl-glutarsäure-dimethylester oder -diäthylester mit 2n-Sodalösung (Ingold, *Soc.* **121**, 2692). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 190—191°. — Liefert bei wochenlangem Kochen mit 2n-Sodalösung 3-Methyl-cyclopropanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2). — $Ag_2C_6H_5O_4Br$. Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert.

trans-1.2-Dibrom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $C_6H_6O_4Br_2 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CBr\cdot CO_2H\\ CBr\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von 3t-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1c.2t) mit Phosphorpentachlorid und Behandlung mit Brom in Gegenwart von Jod und Eisen bei 180° (Goss, Ingold, Thorpe, *Soc.* **123**, 3355). — Nadeln (aus Wasser). F: 282°. — Liefert bei der Reduktion mit 4%igem Natriumamalgam in Wasser 3t-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1c.2t) zurück.

trans-1.3-Dibrom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $C_6H_6O_4Br_2 = CH_3\cdot BrC<\begin{matrix}CBr\cdot CO_2H\\ CH\cdot CO_2H\end{matrix}$ (H 727). Zur Konfiguration vgl. Goss, Ingold, Thorpe, *Soc.* **123**, 343. — *B.* Aus 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) durch Behandeln mit Brom in Äther (Goss, Ingold, Thorpe, *Soc.* **123**, 357). Durch Erwärmen von 3t-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1c.2t) mit Phosphorpentachlorid und Behandlung mit Brom in Gegenwart von Jod und Eisen bei 90—100° (G., I., Th., *Soc.* **123**, 3355). — Nadeln (aus Xylol), Tafeln (aus Wasser). F: 244° (Zers.) (G., I., Th., *Soc.* **123**, 359, 3355; Feist, *A.* **436**, 143). —

Bleibt beim Kochen mit Acetylchlorid unverändert (G., I., TH., *Soc.* **123**, 357). Gibt bei der Sublimation oder beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr das Lacton der 1-Brom-3-methyl-cyclopropanol-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2619) (G., I., TH., *Soc.* **123**, 357).

O—CO—CBr / $CH_3\cdot C$———$CH\cdot CO_2H$

Dimethylester $C_8H_{10}O_4Br_2 = CH_3\cdot C_3HBr_2(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 728). Vgl. dazu GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **123**, 3359.

Methylester-äthylester $C_9H_{12}O_4Br_2 = CH_3\cdot C_3HBr_2(CO_2\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Brom auf 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-methylester-äthylester in Chloroform (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **127**, 468). — Kp_{20}: 182°.

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_4Br_2 = CH_3\cdot C_3HBr_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 728). *B.* Durch Einw. von Alkohol und Schwefelsäure auf 1.3-Dibrom-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **123**, 358). — Kp_{13}: 183—184° (FEIST, *A.* **436**, 130); Kp_5: 170° (G., I., TH.). $D_4^{23,6}$: 1,5852; $n_\alpha^{23,6}$: 1,4979; $n_D^{23,6}$: 1,5009; $n_\beta^{23,6}$: 1,5088; $n_\gamma^{23,6}$: 1,5154 (F.). — Einw. von Kalium in Xylol: G., I., TH., *Soc.* **123**, 358; KON, NANJI, *Soc.* **1932**, 2565.

3. Dicarbonsäuren $C_7H_{10}O_4$.

1. ***Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_7H_{10}O_4 = \frac{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>C(CO_2H)_2$ (H 728). Die im Hauptwerk beschriebenen Präparate sind infolge Anwendung unreiner Ausgangsstoffe nicht einheitlich (ADVANI, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* **6** [1923], 53; VOGEL, *Soc.* **1929**, 1490). — Darstellung durch Umsetzung von 1.4-Dibrom-butan mit Natriummalonester und nachfolgende Verseifung: A., S.; V. — Prismen (aus Benzol + Äther + Petroläther). F: 190° (Zers.) (V.), 178—180° (A., S.). Sehr schwer löslich in siedendem Benzol, ziemlich schwer in kaltem Wasser (V.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 in wäßr. Lösung bei 25°: $5,47\times10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit) (V., *Soc.* **1929**, 1493).

2. ***Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_7H_{10}O_4 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}{CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}$.

2.3-Dibrom-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) $C_7H_8O_4Br_2 = H_2C<\frac{CHBr\cdot CBr\cdot CO_2H}{CH_2 — CH\cdot CO_2H}$. *B.* Durch Einw. von Bromdampf auf Cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(1.2) (HASSELL, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1469). — Prismen (aus konz. Ameisensäure). Zersetzt sich bei 165°.

3. ***Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_7H_{10}O_4 = \frac{H_2C\cdot CH(CO_2H)}{H_2C\cdot CH(CO_2H)}>CH_2$.

a) ***cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), Norcamphersäure*** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$ (H 729). Zur Darstellung durch Erhitzen von Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3) auf 170—180° und Hydrolyse des entstandenen Anhydrids (vgl. H 729) vgl. PERKIN, SCARBOROUGH, *Soc.* **119**, 1402, 1404. — F: 121°. — Geht beim Aufbewahren mit Acetylchlorid in das Anhydrid über.

Dimethylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_8(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 729). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-anhydrid (Syst. Nr. 2476) in Methanol, zuletzt bei Siedetemperatur (DIELS, BLOM, KOLL, *A.* **443**, 257). — Kp_{13}: 124—125°.

Dihydrazid $C_7H_{14}O_2N_4 = C_5H_8(CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von siedendem Hydrazinhydrat auf den Dimethylester (DIELS, BLOM, KOLL, *A.* **443**, 257). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 205—206°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung, Kochen des entstandenen Azids mit Alkohol und nachfolgenden Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120—130° im Rohr cis-1.3-Diamino-cyclopentan.

cis-1.3-Dibrom-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) $C_7H_8O_4Br_2 = \frac{H_2C\cdot CBr(CO_2H)}{H_2C\cdot CBr(CO_2H)}>CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) mit Phosphorpentachlorid und mit Brom auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit heißer Ameisensäure (PERKIN, SCARBOROUGH, *Soc.* **119**, 1407). — Krystalle (aus Ameisensäure). F: 184°.

Dimethylester $C_9H_{12}O_4Br_2 = C_5H_6Br_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von cis-1.3-Dibrom-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und allmählichen Eintragen des erhaltenen Chlorids in Methanol (PERKIN, SCARBOROUGH, *Soc.* **119**, 1407). — Öl. Kp_{20}: ca. 170°. — Zersetzt sich beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und beim Erhitzen mit Diäthylanilin auf mehr als 150°.

b) ***d-trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* Aus der inakt. Säure durch Spaltung mit Hilfe von Brucin in wäßr. Lösung; das Salz der rechtsdrehenden Säure scheidet sich zuerst aus (PERKIN, SCARBOROUGH, *Soc.* **119**, 1406). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 93,5°. $[\alpha]_D$: +5,9° (Wasser; c = 5). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_7H_{10}O_4 + 9H_2O$. Nadeln. Schmilzt lufttrocken bei ca. 127° (P., Sc.). $[\alpha]_D$: —30° (Alkohol; c = 2).

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_5H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Kp_{20}: 145°; $[\alpha]_D$: +5° (Alkohol; c = 6) (PERKIN, SCARBOROUGH, *Soc.* **119**, 1406).

c) ***l-trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Säure. — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 90—93° (PERKIN, SCARBOROUGH, *Soc.* **119**, 1406). $[\alpha]_D$: —5,3° (Wasser; c = 5).

d) ***dl-trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$ (H 729). *B.* Neben dem Anhydrid der cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) beim Erhitzen von Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3) auf 170—180° (vgl. a. POSPISCHILL, *B.* **31** [1898], 1954); Isolierung erfolgt durch Veresterung mit alkoh. Schwefelsäure, Verseifung des erhaltenen Estergemisches mit alkoh. Kalilauge und Behandlung der Säuren mit kaltem Acetylchlorid, wobei die cis-Säure in das in Äther unlösliche Anhydrid übergeht (PERKIN, SCARBOROUGH, *Soc.* **119**, 1402, 1404). — F: 85—86°. — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in wäßr. Lösung in die optisch-aktiven Komponenten spalten.

4. ***2-Cyclopropyl-äthan-dicarbonsäure-(1.1), Cyclopropylmethyl-malonsäure, β-Cyclopropyl-isobernsteinsäure*** $C_7H_{10}O_4 = \frac{H_2C}{H_2C}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei langem Erhitzen von Malonester mit Cyclopropylmethylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1985). — Kp_{18}: 129—133°. D_4^{20}: 1,0216. n_D^{20}: 1,4363.

5. ***1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3), Caronsäure*** $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix} CH \cdot CO_2H \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) ***cis-Caronsäure*** $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2H)_2$ (H 730; E I 316). *B.* In geringer Menge neben l-trans-Caronsäure und anderen Produkten bei der Oxydation von d-Δ^3-Caren mit Chromschwefelsäure (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **1929**, 310) oder mit Permanganat in Aceton bei 0° (SI., RAU, *Soc.* **123**, 555). Bei der Ozonspaltung von dl-cis-Chrysanthemumsäure (S. 47) in Tetrachlorkohlenstoff (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* **7**, 397). Neben dl-trans-Caronsäure beim Kochen von 1.1-Dimethyl-2.3-dicyan-cyclopropan (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* **119**, 1322). Bei der Oxydation von 1.1-Dimethyl-3-acetonyl-cyclopropan-essigsäure-(2) mit Permanganat und verd. Schwefelsäure unter Kühlung (SEMMLER, v. SCHILLER, *B.* **60**, 1600). — F: 174—175° (Zers.) (B., GOUGH, K.; GI., S.).

Monomethylester $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Caronsäureanhydrid (Syst. Nr. 2476) mit Natriummethylat-Lösung (HARIHARAN, MENON, SIMONSEN, *Soc.* **1928**, 438). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 108—110°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol auf dem Wasserbad β.β-Dimethyl-δ-valerolacton (Syst. Nr. 2459).

Dinitril, 1.1-Dimethyl-2.3-dicyan-cyclopropan $C_7H_8N_2 = (CH_3)_2C_3H_2(CN)_2$. Die Zugehörigkeit zur cis-Caronsäure ist nicht sicher. — *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2.2-Dimethyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1) mit Wasser im Rohr auf 180—200° (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* **119**, 1322). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 50°. Kp_{12}: 158°. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge cis-Caronsäure und dl-trans-Caronsäure; mit der Kalilauge-Konzentration steigt die Ausbeute an trans-Caronsäure.

b) ***l-trans-Caronsäure*** $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2H)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von d-Δ^3-Caren oder d-Δ^4-Caren mit Chromschwefelsäure (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **1929**, 309, 910) oder von d-Δ^3-Caren mit Permanganat in warmem Wasser oder in kaltem Aceton (SIMONSEN, *Soc.* **117**, 577; SI., RAU, *Soc.* **123**, 554). Neben anderen Produkten bei der Ozonspaltung von d-trans-Chrysanthemumsäure (S. 45) (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 206; vgl. YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys.-chem. Res.* **8**, 211; *C.* **1926** I, 693) und von Chrysanthemumdicarbonsäure (S. 565) und deren Monomethylester (ST., RU., *Helv.* **7**, 208, 209) in Chloroform. Aus 1.1-Dimethyl-3-propenyl-cyclopropan-carbonsäure-(2) (S. 41) durch Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung und nachfolgende Oxydation mit Permanganat (ST., RU., *Helv.* **7**, 211). — Krystalle (aus Äther). F: 210—211° (ST., RU.). $[\alpha]_D^{19}$: —33,3°

(Methanol; c = 1,9) (ST., RU.). — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid das Anhydrid der cis-Caronsäure (Syst. Nr. 2476) (ST., RU., *Helv.* 7, 207).

Monomethylester $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_3H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Ozonspaltung von d-trans-Chrysanthemumsäure-methylester in Chloroform (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 206). — Nicht rein erhalten. F: ca. 89°.

Dimethylester $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der l-trans-Caronsäure und Methyljodid (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 207). — Krystalle (aus Petroläther). F: 37—38°. Kp_{25}: 93°. Ist in Benzol-Lösung linksdrehend.

c) ***dl-trans-Caronsäure*** $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2H)_2$ (H 730). *B.* Bei der Oxydation von (aus Isophoron erhältlichem) Dimethyl-diisopropyliden-dicyclopentanocyclobutan (E II 5, 404) mit Permanganat in siedender Natriumäthylat-Lösung (BAKER, *Soc.* **1926**, 670). Bei der Ozonspaltung von dl-trans-Chrysanthemumsäure (S. 46) in Tetrachlorkohlenstoff (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* 7, 397). Entsteht nach INGOLD (*Soc.* **119**, 954; vgl. a. *Soc.* **119**, 319) in fast quantitativer Ausbeute beim Kochen von nicht näher beschriebener α-Chlor- oder α-Brom-β.β-dimethylglutarsäure mit starken Alkalien. Neben cis-Caronsäure beim Kochen von 1.1-Dimethyl-2.3-dicyan-cyclopropan (S. 519) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge; die Ausbeute steigt mit der Konzentration der Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* **119**, 1322). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) bei 40° (FARMER, INGOLD, THORPE, *Soc.* **121**, 146) oder von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) bei Zimmertemperatur (F., I., *Soc.* **117**, 1372) mit Kaliumferricyanid in Kaliumcarbonat-Lösung. — F: 213° (BIRCH, GOUGH, KON; FARMER, INGOLD). — Liefert beim Behandeln mit Salzsäure Terebinsäure (Syst. Nr. 2619) (F., I.).

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 730). Kp_{762}: 244° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1927**, 144). D_4^{11}: 1,035; $D_4^{30,5}$: 1,015; D_4^{53}: 0,992; D_4^{71}: 0,973. Oberflächenspannung zwischen 12° (31,56) und 93,5° (23,15 dyn/cm): S., W.

4. Dicarbonsäuren $C_8H_{12}O_4$.

1. ***Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_8H_{12}O_4 = H_2C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}\!>\!C(CO_2H)_2$ (E I 316). Versuch zur Ermittlung der Konfiguration des Cyclohexanrings durch Vertauschung der Substituenten am C-Atom 1: WIGHTMAN, *Soc.* **1926**, 2543. — *B.* Durch Hydrolyse des Dimethylesters (W., *Soc.* **1926**, 2543) oder des Diäthylesters (VOGEL, *Soc.* **1929**, 1491) mit methylalkoholischer bzw. alkoholischer Kalilauge. — Prismen (aus Benzol + Äther + Petroläther). Schmilzt entgegen den Angaben von INGOLD, THORPE (*Soc.* **115**, 376; E I 316) bei 179,5° (Zers.) (V.), bei 176° (Zers.) (W.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (V.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 in wäßr. Lösung bei 25°: $3{,}14\times10^{-4}$ (durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt) (V.).

Monomethylester $C_9H_{14}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch partielle Hydrolyse des Dimethylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 0° (WIGHTMAN, *Soc.* **1926**, 2543). — Tafeln (aus Ligroin). F: 75°.

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Analog dem Diäthylester (WIGHTMAN, *Soc.* **1926**, 2543). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 119°.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Umsetzung von Malonester mit 2 Atomen Natrium und mit 1 Mol 1.5-Dibrom-pentan in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (DOX, YODER, *Am. Soc.* **43**, 1368). — Kp_5: 105—106° (D., Y.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 27°: GANE, INGOLD, *Soc.* **1926**, 17. Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff in Natriumäthylat-Lösung im Autoklaven auf 105° 5.5-Pentamethylen-barbitursäure und Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-diamid (D., Y.). Bei der analogen Reaktion mit Guanidincarbonat erhält man 5.5-Pentamethylen-barbitursäure-imid-(2) (D., Y.).

Monoamid, 1-Aminoformyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_3N = C_6H_{10}(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-monohydrazid in kaltem Wasser und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak in Äther (WIGHTMAN, *Soc.* **1926**, 2544). — Prismen (aus Wasser). Sintert bei 139°; F: 149° (Zers.).

Methylester-amid $C_9H_{15}O_3N = C_6H_{10}(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von Thionylchlorid und wäßr. Ammoniak auf Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-monomethylester (WIGHTMAN, *Soc.* **1926**, 2544). Aus Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-monoamid und Diazomethan in Äther (W.). — Prismen (aus Aceton). F: 91,5°.

Diamid $C_8H_{14}O_2N_2 = C_6H_{10}(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Neben 5.5-Pentamethylen-barbitursäure beim Erhitzen von Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung unter Druck auf 105° (DOX, YODER, *Am. Soc.* **43**, 1368). — Nadeln (aus Alkohol). F: 237°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Monohydrazid $C_8H_{14}O_3N_2 = C_6H_{10}(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Hydrazin auf Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-monomethylester in Wasserstoff-Atmosphäre, anfangs bei 0°, dann bei Zimmertemperatur (WIGHTMAN, *Soc.* **1926**, 2544). — Krystalle (aus Wasser). F: 156° (Zers.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Wasser und anschließend mit Ammoniak in Äther 1-Aminoformyl-cyclohexan-carbonsäure-(1).

2. ***Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2), Hexahydrophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4$ = $\begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$.

a) ***cis-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2), cis-Hexahydrophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4$ = $C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (H 730; E I 317). Zur Konfiguration vgl. VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] **45**, 294. — *B.* Durch Hydrierung von cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in sodaalkalischer Lösung (DIELS, ALDER, *A.* **460**, 114). Bei der Einw. von Wasserstoff auf verdünnte wäßrige Lösungen von saurem Kaliumphthalat in Gegenwart von Platinschwarz; bildet sich daher bei EMK-Messungen mit der Wasserstoffelektrode in Lösungen von saurem Kaliumphthalat (DRAVES, TARTAR, *Am. Soc.* **47**, 1229). Zur Bildung durch Hydrierung von Phthalsäureanhydrid (E I 317) vgl. AGUIRRECHE, *An. Soc. españ.* **25**, 326; *C.* **1928 I**, 335. — Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 76. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser der 1. Stufe k_1 bei 19°: $4,57\times10^{-5}$, der 2. Stufe k_2 bei 18°: $1,74\times10^{-7}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W., *Helv.* **11**, 63). Dissoziationskonstanten in wäßr. Methanol bei 18°: K., W., *Helv.* **11**, 67. — Das Silbersalz reagiert mit Jod beim Erwärmen auf 120—125° unter Abspaltung von Kohlendioxyd (WIELAND, FISCHER, *A.* **446**, 75).

Inakt. cis-Hexahydrophthalsäure-monomethylester $C_9H_{14}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrierung von Phthalsäure-monomethylester in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] **45**, 297). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 68,5° bis 69°. — Läßt sich mit Hilfe von Chinin in Alkohol in die optisch-aktiven Komponenten spalten. Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge oder Natronlauge bei 39° und mit wäßr. Natronlauge bei 0° und 39°: V., P., *Bl.* [4] **45**, 301. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von wenig Chlorwasserstoff bei 39°: V., P.

Linksdrehender cis-Hexahydrophthalsäure-monomethylester $C_9H_{14}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung von inakt. cis-Hexahydrophthalsäure-monomethylester mit Hilfe von Chinin in Alkohol (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] **45**, 297). — Krystalle (aus Äther). F: 48° bis 49°. $[\alpha]_{578}$: —6,7° (Alkohol; c = 0,1). — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge inakt. cis-Hexahydrophthalsäure. — Chininsalz. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 141,5° bis 142° (unkorr.). $[\alpha]_{578}$: —136,5° (Alkohol; c = 0,1).

cis-Hexahydrophthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von cis-Hexahydrophthalsäure mit alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, OTTENS, *B.* **57**, 438, 444; HÜCKEL, GOTH, *B.* **58**, 448). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{10}: 133° (v. AU., O.). $D_4^{18,6}$: 1,0598; $n_D^{13,0}$: 1,4551 (H., G.). $D_4^{13,9}$: 1,0595; $n_\alpha^{13,9}$: 1,4530; $n_{587,56}^{13,9}$: 1,4554; $n_\beta^{13,9}$: 1,4609; $n_\gamma^{13,9}$: 1,4655 (v. AU., O., *B.* **57**, 442). — Gibt bei der Einw. von feinverteiltem Kalium in siedendem absolutem Äther und Behandlung der entstandenen gelben Kaliumverbindung mit Schwefelsäure oder bei kurzem Erwärmen in Gegenwart geringer Mengen Natriumäthylat in Alkohol trans-Hexahydrophthalsäure-diäthylester; bei längerem Erwärmen mit überschüssiger Natriumäthylat-Lösung erhält man trans-Hexahydrophthalsäure (HÜCKEL, GOTH, *B.* **58**, 449).

Ein durch Hydrierung von Phthalsäure-diäthylester in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig erhaltenes Präparat ungewisser sterischer Zugehörigkeit lieferte bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol Hexahydro-o-xylylenglykol (E II **6**, 752), Hexahydrophthalan (Syst. Nr. 2363) und (nicht näher definierte) Hexahydrophthalsäure (WIELAND, SCHLICHTING, v. LANGSDORFF, *H.* **161**, 77). Bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid in Äther entstanden das Lacton der 2-[α-Oxy-isopropyl]-hexahydrobenzoesäure (Syst. Nr. 2460) und 1.1.3.3-Tetramethyl-hexahydrophthalan (Syst. Nr. 2363) neben geringen Mengen 1.2-Bis-[α-oxy-isopropyl]-cyclohexan (W., SCH., v. L., *H.* **161**, 76).

Inakt. cis-Hexahydrophthalsäure-monoamid $C_8H_{13}O_3N = C_6H_{10}(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von cis-Hexahydrophthalsäure mit 4 Tln. Acetylchlorid und Behandeln des entstandenen Anhydrids mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] **45**, 298). — Krystalle. — Liefert beim Erhitzen auf 190—200° cis-Hexahydrophthalimid. Läßt sich mit Hilfe von Chinin in Alkohol in die optisch-aktiven Komponenten spalten.

Linksdrehendes cis-Hexahydrophthalsäure-monoamid $C_8H_{13}O_3N = C_6H_{10}(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Spaltung des inakt. Monoamids (s. o.) mit Hilfe von Chinin in Alkohol (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] **45**, 298). — Krystalle. F: ca. 165° (Zers.). $[\alpha]_{578}$: —15,4° (Alkohol; c = 0,02). —

Liefert beim Erhitzen auf 180—200° cis-Hexahydrophthalimid. — Chininsalz. Krystalle (aus Äther). F: 149—150° (Zers.). $[\alpha]_{578}$: —128° (Alkohol; c = 0,02).

cis(?)-Hexahydrophthalsäure-dihydrazid $C_8H_{16}O_2N_4 = C_6H_{10}(CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Hexahydrophthalsäure-diäthylester ungewisser sterischer Zugehörigkeit (S. 521) mit Hydrazinhydrat in Alkohol im Rohr auf 120° (WIELAND, SCHLICHTING, v. LANGSDORFF, *H.* 161, 78). — Blättchen (aus 60%igem Alkohol). F: 245°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Abbau nach CURTIUS Hexahydro-o-phenylendiamin.

b) ***Inakt. trans-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2), dl-trans-Hexahydrophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (H 731). *B.* Bildung aus cis-Hexahydrophthalsäure-diäthylester s. S. 521 bei diesem. Bei der Oxydation von 1.3-Dioxo-dekalin (trans-Form; s. E II 7, 552) mit Permanganat in verd. Natronlauge (KON, QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1926**, 3073). — Darstellung durch Reduktion von 3.6-Dibrom-trans-hexahydrophthalsäure mit Natriumamalgam in Sodalösung (vgl. BAEYER, ASTIÓ, *A.* 258, 194, 214; H 731): DIELS, ALDER, *B.* 62, 560. — F: 215—216° (HÜCKEL, GOTH, *B.* 58, 449), 219—220° (D., A.), 222° (KON, QU.-I-KH.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 929,2 kcal/Mol (HARTMAN, zit. in *Landolt-Börnst.* E I, 875). Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle bei 21°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 77. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser der 1. Stufe k_1 bei 18°: $6,61\times10^{-5}$, der 2. Stufe k_2 bei 19°: $1,18\times10^{-6}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W., *Helv.* 11, 62). Dissoziationskonstanten in wäßr. Methanol bei 18°: K., W., *Helv.* 11, 66. — $Ag_2C_8H_{10}O_4$ (KON, QU.-I-KH.). Reagiert mit Jod bei 70—75° unter Abspaltung von Kohlendioxyd (WIELAND, FISCHER, *A.* 446, 75).

Monomethylester $C_9H_{14}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 731). Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge oder Natronlauge bei 39° oder mit wäßr. Natronlauge bei 0° und 39°: VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] 45, 301. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 39°: V., P.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von trans-Hexahydrophthalsäure mit alkoh. Schwefelsäure (v. AUWERS, OTTENS, *B.* 57, 438, 444). Bei kurzem Erwärmen von cis-Hexahydrophthalsäure-diäthylester mit wenig Natriumäthylat in Alkohol (HÜCKEL, GOTH, *B.* 58, 449). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{11}: 135° (v. AUWERS, OTTENS, *B.* 57, 438). $D_4^{13,1}$: 1,0471; $n_D^{13,8}$: 1,4522 (H., G.). $D_4^{14,8}$: 1,0446; $n_\alpha^{14,8}$: 1,4498; $n_{578,56}^{14,8}$: 1,4525; $n_\beta^{14,8}$: 1,4577; $n_\gamma^{14,8}$: 1,4625 (v. AU., O., *B.* 57, 442).

c) ***Substitutionsprodukte der Hexahydrophthalsäuren.***

trans-3.6-Dichlor-hexahydrophthalsäure $C_8H_{10}O_4Cl_2 = \begin{array}{l}H_2C\cdot CHCl\cdot CH\cdot CO_2H\\ H_2C\cdot CHCl\cdot CH\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Durch längeres Erhitzen von Norcantharidin (3.6-Oxido-hexahydrophthalsäure-anhydrid, Syst. Nr. 2761) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (DIELS, ALDER, *B.* 62, 556, 559). — Schwach sauer schmeckende Krystalle (aus Wasser). F: 111°. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung trans-Hexahydrophthalsäure.

3.6-Dibrom-hexahydrophthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = \begin{array}{l}H_2C\cdot CHBr\cdot CH\cdot CO_2H\\ H_2C\cdot CHBr\cdot CH\cdot CO_2H\end{array}$.

a) Höherschmelzende trans-Form (H 732). *B.* Durch längeres Erhitzen von 3.6-Oxido-hexahydrophthalsäure-anhydrid mit Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° (DIELS, ALDER, *B.* 62, 556, 559). — Würfel (aus Wasser). F: 218—219° (Zers.).

b) Niedrigerschmelzende trans-Form. *B.* Durch längeres Erhitzen von 3.6-Oxido-hexahydrophthalsäure-anhydrid mit bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (DIELS, ALDER, *B.* 62, 556, 559). — Krystalle (aus Ligroin + Essigester). F: 177° (Zers.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung trans-Hexahydrophthalsäure. Liefert beim Kochen mit 25%iger Kalilauge Cyclohexadien-(1.3).

3. ***Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), Hexahydroisophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = H_2C\!<\!\begin{array}{l}CH_2\cdot CH(CO_2H)\\ CH_2\cdot CH(CO_2H)\end{array}\!>\!CH_2$.

a) ***cis-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), cis-Hexahydroisophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (H 732; E I 317). *B.* Neben geringen Mengen trans-Hexahydroisophthalsäure bei der Hydrierung von Isophthalsäure in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 61). Bei der Hydrierung von Isophthalsäure in Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* 51, 777; E I 317) erhält man bei rasch verlaufender Reaktion überwiegend cis-, bei langsam verlaufender Reaktion überwiegend trans-Hexahydroisophthalsäure (WINDAUS, KLÄNHARDT, REVEREY, *B.* 55, 3986; vgl. WINDAUS, HÜCKEL, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1920**, 183). — 1 Liter Wasser löst bei 25° 22,3 g (BÖESEKEN,

PEEK, *R.* 44, 848). Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle bei 22°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 76. Dissoziationskonstante in Wasser der 1. Stufe k_1 bei 16°: $7,94 \times 10^{-5}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W., *Helv.* 11, 64), bei 25°: $5,34 \times 10^{-5}$ (berechnet aus Leitfähigkeitsmessungen) (B., P., *R.* 44, 849); der 2. Stufe k_2 bei 16°: $3,47 \times 10^{-6}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W.). Dissoziationskonstanten in wäßr. Methanol bei 17°: K., W., *Helv.* 11, 68. — Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Jod auf 90—145° in Gegenwart von Sand das Lacton der cis-Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) (Syst. Nr. 2460) und cis-Hexahydroisophthalsäure-anhydrid (WINDAUS, KLÄNHARDT, REVEREY, *B.* 55, 3987).

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Angenehm riechendes Öl. Kp_{11}: 142° (v. AUWERS, OTTENS, *B.* 57, 438, 442). $D_4^{14,1}$: 1,0505. $n_\alpha^{14,1}$: 1,4518; $n_{587,56}^{14,1}$: 1,4541; $n_\beta^{14,1}$: 1,4597; $n_\gamma^{14,1}$: 1,4643.

b) ***Rechtsdrehende trans-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), d-trans-Hexahydroisophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* Durch Spaltung von inakt. trans-Hexahydroisophthalsäure mit Hilfe von Strychnin in Alkohol; das Strychninsalz der rechtsdrehenden Form scheidet sich zuerst aus (BÖESEKEN, PEEK, *R.* 44, 845). — Krystalle (aus Wasser). F: 134°. $[\alpha]_D^{22}$: +23,8° (Wasser; c = 4). 1 Liter Wasser löst bei 25° 43,10 g.

c) ***Linksdrehende trans-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), l-trans-Hexahydroisophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Wasser). F: 134° (BÖESEKEN, PEEK, *R.* 44, 846). $[\alpha]_D^{22}$: —23,2° (Wasser; c = 2).

d) ***Inakt. trans-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), dl-trans-Hexahydroisophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (H 733; E I 317). *B.* s. S. 522 bei cis-Hexahydroisophthalsäure. — 1 Liter Wasser löst bei 25° 13,26 g (BÖESEKEN, PEEK, *R.* 44, 847). Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle bei 21°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 76. Dissoziationskonstante in Wasser der 1. Stufe k_1 bei 19°: $4,9 \times 10^{-5}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W., *Helv.* 11, 63), bei 25°: $3,45 \times 10^{-5}$ (berechnet aus Leitfähigkeitsmessungen) (B., P.); der 2. Stufe k_2 bei 19°: $1,86 \times 10^{-6}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W.). Dissoziationskonstanten in wäßr. Methanol bei 19°: K., W., *Helv.* 11, 67. — Läßt sich mit Hilfe von Strychnin in Alkohol in die opt.-akt. Komponenten spalten (B., P.).

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Angenehm riechendes Öl. Kp_{12}: 142° (v. AUWERS, OTTENS, *B.* 57, 438, 442). $D_4^{20,6}$: 1,0485. $n_\alpha^{20,6}$: 1,4506; $n_{587,56}^{20,6}$: 1,4530; $n_\beta^{20,6}$: 1,4587.

e) ***Substitutionsprodukte der Hexahydroisophthalsäuren.***

4 (oder 5)-Brom-cis-hexahydroisophthalsäure $C_8H_{11}O_4Br = H_2C{<}^{CHBr \cdot CH(CO_2H)}_{CH_2 - CH(CO_2H)}{>}CH_2$ oder $BrHC{<}^{CH_2 \cdot CH(CO_2H)}_{CH_2 \cdot CH(CO_2H)}{>}CH_2$. Diese Konstitution kommt der H 733 als 2-Brom-hexahydroisophthalsäure beschriebenen Verbindung zu; zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. FARMER, RICHARDSON, *Soc.* **1926**, 2174; **1927**, 60.

1.6-Dibrom-hexahydroisophthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = H_2C{<}^{CH_2 - CH(CO_2H)}_{CHBr \cdot CBr(CO_2H)}{>}CH_2$ (H 733). Diese Konstitution kommt wahrscheinlich auch der H 733 als 4.5-Dibrom-trans-hexahydroisophthalsäure beschriebenen Verbindung zu; zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. FARMER, RICHARDSON, *Soc.* **1927**, 60, 61.

4.5-Dibrom-cis-hexahydroisophthalsäure $C_8H_{10}O_4Br_2 = BrHC{<}^{CHBr \cdot CH(CO_2H)}_{CH_2 - CH(CO_2H)}{>}CH_2$ (H 733). Diese Konstitution kommt wahrscheinlich auch der H 733 als 1.2-Dibrom-hexahydroisophthalsäure beschriebenen Verbindung zu; zur Konstitution der Ausgangsmaterialien vgl. FARMER, RICHARDSON, *Soc.* **1926**, 2174; **1927**, 60, 62.

4. ***Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), Hexahydroterephthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = HO_2C \cdot HC{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CO_2H$.

a) ***cis-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), cis-Hexahydroterephthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (H 733; E I 317). Zur Konfiguration vgl. MALACHOWSKI, JANKIEWICZÓWNA, *B.* 67 [1934], 1783; MILLS, KEATS, *Soc.* **1935**, 1373. — F: 170—171° (MA., J.). Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle bei 22°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 77. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser der 1. Stufe k_1 bei 20°: $3,63 \times 10^{-5}$, der 2. Stufe k_2 bei 19°: $1,62 \times 10^{-6}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W., *Helv.* 11, 65, 66). Dissoziationskonstanten in wäßr. Methanol bei 19°: K., W., *Helv.* 11, 69.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Angenehm riechendes Öl. Kp_{13}: 151° (v. AUWERS, OTTENS, *B.* 57, 438, 442). $D_4^{20,6}$: 1,0516; $D_4^{66,7}$: 1,0132. $n_\alpha^{20,6}$: 1,4498; $n_{567,56}^{20,6}$: 1,4522; $n_\beta^{20,6}$: 1,4577; $n_\gamma^{20,6}$: 1,4624; $n_\alpha^{66,7}$: 1,4325; $n_{567,56}^{66,7}$: 1,4347; $n_\beta^{66,7}$: 1,4401.

b) ***trans-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), trans-Hexahydroterephthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (H 734; E I 317). Zur Konfiguration vgl. MALACHOWSKI, JANKIEWICZÓWNA, *B.* 67 [1934], 1783; MILLS, KEATS, *Soc.* 1935, 1373. — F: 312—313° (M., J.). Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle bei 19°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 77. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser der 1. Stufe k_1 bei 16°: $6,61 \times 10^{-5}$, der 2. Stufe k_2 bei 19°: $3,80 \times 10^{-6}$ (berechnet aus EMK-Messungen) (K., W., *Helv.* 11, 65). Dissoziationskonstanten in wäßr. Methanol bei 18°: K., W., *Helv.* 11, 69).

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Nadeln. F: 43—44° (v. AUWERS, OTTENS, *B.* 57, 442, 444). $D_4^{64,4}$: 1,0105. $n_\alpha^{64,4}$: 1,4316; $n_{567,56}^{64,4}$: 1,4337; $n_\beta^{64,4}$: 1,4390.

5. ***Cyclopentylmalonsäure*** $C_8H_{12}O_4 = \begin{array}{l} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \!\!> CH \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 737). *B.* Beim Kochen von Cyclopentylcyanessigsäure-äthylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (VOGEL, *Soc.* 1928, 2022). — Tafeln (aus Chloroform). F: 165° (Zers.).

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_5H_9 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 737). Kp_2: 115—117° (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). D_4^{20}: 1,0325. n_D^{20}: 1,4440.

Äthylester-nitril, Cyclopentylcyanessigsäure-äthylester $C_{10}H_{15}O_2N = C_5H_9 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben geringen Mengen anderer Produkte bei der Reduktion von Cyclopentylidencyanessigsäure-äthylester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (VOGEL, *Soc.* 1928, 2021, 2029). — Kp_{18}: 129°. $D_4^{17,7}$: 1,0263; $D_4^{19,2}$: 1,0242; $D_4^{61,6}$: 0,9936; $D_4^{86,2}$: 0,9714. Oberflächenspannung bei 17,7°: 34,99; bei 61,2°: 30,87; bei 86,4°: 28,58 dyn/cm. $n_D^{19,2}$: 1,4536.

6. ***Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1), 1-Carboxy-cyclopentylessigsäure*** $C_8H_{12}O_4 = \begin{array}{l} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} \!\!> C < \!\! \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO_2H \\ CO_2H \end{array}$. *B.* Bei der Oxydation von 1.1-Tetramethylen-cyclohexandion-(3.5) mit Permanganat in wäßr. Sodalösung bei Zimmertemperatur (NORRIS, THORPE, *Soc.* 119, 1208), von 1.1-Tetramethylen-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2) mit siedender verdünnter Salpetersäure (INGOLD, LANFEAR, THORPE, *Soc.* 123, 3151) und von $\beta.\beta$-Tetramethylen-butyrolacton mit verd. Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad (SIRCAR, *Soc.* 1928, 902). Durch Einw. von Kaliumcyanid auf Cyclopentyliden-malonsäure-diäthylester oder Cyclopentyliden-cyanessigsäure-äthylester in wäßr. Alkohol und Hydrolyse der entstandenen Nitrile mit siedender 77%iger Schwefelsäure (KON, SPEIGHT, *Soc.* 1926, 2733) oder konz. Salzsäure (VOGEL, *Soc.* 1928, 2022; BARDHAN, *Soc.* 1928, 2600). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus konz. Salzsäure). F: 160° (V.), 158—159° (S.), 156,5° (N., TH.). Schwer löslich in konz. Salzsäure (V.). — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid das Anhydrid (V.; B.).

Cyclopentan-carbonsäure-(1)-[essigsäure-(1)-methylester] $C_9H_{14}O_4 = C_5H_8(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-anhydrid mit Methanol (BARDHAN, *Soc.* 1928, 2600). — Nadeln (aus Petroläther). F: 80—81°.

Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_5H_8(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure in Benzol (VOGEL, *Soc.* 1928, 2022). — Kp_{13}: 129°. $D_4^{20,2}$: 1,0412. $n_D^{20,2}$: 1,4477.

Cyclopentan-[carbonsäure-(1)-chlorid]-[essigsäure-(1)-methylester] $C_9H_{13}O_3Cl = C_5H_8(COCl) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Cyclopentan-carbonsäure-(1)-[essigsäure-(1)-methylester] mit Thionylchlorid auf 50—60° (BARDHAN, *Soc.* 1928, 2600). — Öl. Kp_{16}: 132°. — Liefert bei der Einw. von Methylzinkjodid in kaltem Benzol und Hydrolyse des erhaltenen Esters mit siedender alkoholischer Kalilauge 1-Acetyl-cyclopentan-essigsäure-(1).

7. ***Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2), 2-Carboxy-cyclopentylessigsäure*** $C_8H_{12}O_4 = \begin{array}{l} H_2C \cdot CH(CO_2H) \\ H_2C \text{———} CH_2 \end{array} \!\!> CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 18-stdg. Kochen von Cyclopentan-carbonsäure-(1)-cyanessigsäure-(2)-diäthylester (Syst. Nr. 1005) mit konz. Salzsäure (SIRCAR, *Soc.* 1927, 1255). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 158°.

8. ***1.1-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(2.4), Norpinsäure*** $C_8H_{12}O_4$ = $H_2C<\frac{CH(CO_2H)}{CH(CO_2H)}>C(CH_3)_2$.

a) ***Höherschmelzende Form, cis-Norpinsäure*** $C_8H_{12}O_4$ = $(CH_3)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ (H 738; E I 318). *B.* Durch Oxydation von Verbenen mit alkal. Permanganat-Lösung (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **54**, 892). — F: 175,5—176,5°.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4$ = $(CH_3)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 738). Kp_{20}: 147—149° (ÖSTLING, *Öf. Fi.* **57**, Nr. 7, S. 8; *C.* **1921** III, 105). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei ca. 140° 1.1-Dimethyl-2.4-bis-oxymethyl-cyclobutan (E II **6**, 752).

b) ***Niedrigerschmelzende Form, trans-Norpinsäure*** $C_8H_{12}O_4$ = $(CH_3)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ (H 738). *B.* Durch Erhitzen von 2.2-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3) auf 200—205° (KERR, *Am. Soc.* **51**, 619). — Erweicht bei 138° und schmilzt bei 146°.

9. ***3.4-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_8H_{12}O_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC-CH\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot HC-CH\cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) cis-Form. *B.* Neben der trans-Form beim Erhitzen von 3.4-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) auf 180°; Trennung erfolgt durch Destillation im Vakuum oder durch Erwärmen des Gemisches mit Acetylchlorid auf 50°, wobei die cis-Form in das Anhydrid übergeht (VOGEL, *Soc.* **1927**, 1992). — Krystalle (aus Wasser). F: 87—88°. Im Vakuum unter teilweiser Umwandlung in das Anhydrid destillierbar.

b) trans-Form. *B.* s. bei der cis-Form. — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 200,5° bis 201,5° (VOGEL, *Soc.* **1927**, 1992). Ist in Äther etwas schwerer löslich als die cis-Form. — Liefert bei 2-stdg. Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid das Anhydrid der cis-Form.

10. ***1-Methyl-1-äthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_8H_{12}O_4$ = $\frac{CH_3}{C_2H_5}>C<\begin{matrix} CH\cdot CO_2H \\ CH\cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) cis-Form. *B.* Neben der trans-Form beim Kochen des durch Bromierung von β-Methyl-β-äthyl-glutarsäure als Nebenprodukt erhaltenen α-Brom-β-methyl-β-äthyl-glutarsäure-mono-äthylesters mit ca. 55%iger Kalilauge (SINGH, THORPE, *Soc.* **123**, 117, 121). Beim Erhitzen der trans-Form (s. u.) mit Acetanhydrid im Rohr und Behandeln des entstandenen Anhydrids mit Wasser (S., TH., *Soc.* **123**, 121). — Krystalle (aus Chloroform). F: 180° (Zers.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt und Behandeln des nicht näher beschriebenen Anhydrids mit Anilin in Benzol in das Monoanilid über.

b) trans-Form. *B.* s. bei der cis-Form. Entsteht ferner in geringer Menge beim Kochen von 2-Äthoxy-1-methyl-1-äthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) mit Jodwasserstoffsäure (SINGH, THORPE, *Soc.* **123**, 119). — Krystalle (aus Essigester). F: 221°. — Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid in das Anhydrid der cis-Form über. Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 200° das entsprechende Dianilid. — $Ag_2C_8H_{10}O_4$. Pulver.

11. ***1.1-Dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(3), cis-Homocaronsäure*** $C_8H_{12}O_4$ = $(CH_3)_2C<\begin{matrix} CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. SIMONSEN, RAU, *Soc.* **123**, 553; HARIHARAN, MENON, S., *Soc.* **1928**, 432. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von d-Δ^3-Caren (E II **5**, 94) mit Kaliumpermanganat in Aceton bei 0° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **123**, 556). In quantitativer Ausbeute bei der Einw. von alkal. Natrium-hypobromit-Lösung auf cis-1.1-Dimethyl-3-acetonyl-cyclopropan-carbonsäure-(2) unter Kühlung (S., R., *Soc.* **123**, 559). — Nadeln (aus Wasser). F: 136—137°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Toluol, schwer in Chloroform und Benzol. — Entfärbt Permanganat in soda-alkalischer Lösung in der Kälte rasch (S., R., *Soc.* **123**, 556). Reagiert mit Bromwasserstoffsäure bei 100° unter Bildung einer zähflüssigen Säure, deren Bariumsalz leicht löslich ist (S., R., *Soc.* **123**, 553). Gibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad ein zähflüssiges, in kalten Alkalien unlösliches Anhydrid, das beim Kochen mit Wasser wieder cis-Homocaronsäure liefert (S., R., *Soc.* **123**, 556). — $Ag_2C_8H_{10}O_4$. Käsiger Niederschlag (S., R., *Soc.* **123**, 556).

5. Dicarbonsäuren $C_9H_{14}O_4$.

1. ***Cycloheptan-dicarbonsäure-(1.1), Hexamethylenmalonsäure*** $C_9H_{14}O_4$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>C(CO_2H)_2$. *B.* Neben α.α-Hexamethylen-korksäure bei der Oxydation von 1.1-Hexamethylen-cyclooctanon-(2) mit Salpetersäure (D: 1,40) bei 100° (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **186**, 768). — Öl. — $Ag_2C_9H_{12}O_4$.

2. ***Cyclohexylmalonsäure*** $C_9H_{14}O_4 = H_2C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CO_2H)_2$ (H 739). *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit 50%iger Kalilauge auf dem Dampfbad (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2390). Beim Kochen von Cyclohexylcyanessigsäure-äthylester mit alkoh. Kalilauge (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2023). — Tafeln (aus Aceton + Chloroform). F: 183—184° (H., A.), 178° (Zers.) (V.).

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von Malonsäure-dimethylester mit Bromcyclohexan in Natriumäthylat-Lösung (DOX, YODER, *Am. Soc.* **44**, 1566). — Kp_6: 121—122°. D_{24}^{24}: 1,0737. — Liefert beim Schütteln mit konz. Ammoniak Cyclohexylmalonsäure-diamid und geringe Mengen Cyclohexylmalonsäure-imid (?) (Syst. Nr. 3202).

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 739). Zur Bildung aus Bromcyclohexan und Natriummalonester (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 1363; H 739) vgl. HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390. — Kp_4: 122—123°; D_4^{25}: 1,0228; n_D^{25}: 1,4478 (H., A.). — Liefert bei längerer Einw. von konz. Ammoniak nur sehr geringe Mengen Cyclohexylmalonsäure-diamid (DOX, YODER, *Am. Soc.* **44**, 1567).

Monoamid, Cyclohexylmalonamidsäure $C_9H_{15}O_3N = C_6H_{11}\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Cyclohexylcyanessigsäure-äthylester mit 20%iger Natronlauge (ROBINSON, *Soc.* **125**, 227). — Nadeln (aus Ameisensäure). F: 184°. — Wird bei 4-stdg. Erhitzen mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge nicht verändert.

Diamid, Cyclohexylmalonamid $C_9H_{16}O_2N_2 = C_6H_{11}\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Schütteln von Cyclohexylmalonsäure-dimethylester mit konz. Ammoniak (DOX, YODER, *Am. Soc.* **44**, 1566). — Krystalle (aus Alkohol). F: 305°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Äthylester-nitril, Cyclohexylcyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = C_6H_{11}\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 739). *B.* Zur Bildung aus Cyanessigester und Jodcyclohexan (H 739) vgl. ROBINSON, *Soc.* **125**, 227. Entsteht auch bei der Reduktion von Cyclohexylidencyanessigsäure-äthylester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2023, 2029). — Kp_{14}: 145° (V.). $D_4^{18,5}$: 1,0221; $D_4^{61,9}$: 0,9901; $D_4^{86,4}$: 0,9690 (V.). Oberflächenspannung bei 17,3°: 35,84; bei 61,8°: 31,60; bei 85,6°: 29,36 dyn/cm (V.). $n_D^{18,5}$: 1,4612 (V.).

3. ***Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1), 1-Carboxy-cyclohexylessigsäure, α.α-Pentamethylen-bernsteinsäure*** $C_9H_{14}O_4 = H_2C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C{<}^{CH_2\cdot CO_2H}_{CO_2H}$. *B.* Durch Oxydation von 1.1-Pentamethylen-cyclobutanon-(3) (E II 7, 67) mit heißer Salpetersäure (D: 1,2) (KON, *Soc.* **121**, 521). Bei der Einw. von Natriumhypobromit oder Natriumhypochlorit auf 1.1-Pentamethylen-cyclopentandion-(2.4) in kalter alkalischer Lösung (INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* **123**, 871; ROTHSTEIN, TH., *Soc.* **1926**, 2016). Bei der Oxydation von 1.1-Pentamethylen-cyclohexandion-(3.5) mit alkal. Permanganat-Lösung bei Zimmertemperatur (NORRIS, TH., *Soc.* **119**, 1206). Bei der Oxydation von β.β-Pentamethylenbutyrolacton mit Kaliumdichromat und 10%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 902; WINDAUS, KLÄNHARDT, REVEREY, *B.* **55**, 3985) oder mit alkal. Permanganat-Lösung (W., KL., RE.). Durch Behandlung von Cyclohexylidencyanessigsäure-äthylester mit Kaliumcyanid in Alkohol und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (LAPWORTH, MCRAE, *Soc.* **121**, 2754; VOGEL, *Soc.* **1928**, 2024) oder besser mit 75%iger Schwefelsäure (ROTHSTEIN, THORPE, *Soc.* **1926**, 2015). Durch Kochen von 1-Cyan-cyclohexan-cyanessigsäure-(1)-äthylester mit 4 Tln. 25%iger Salzsäure (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* **125**, 1834). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 1-Aminoformyl-cyclohexan-cyanessigsäure-(1) auf 70—85° (D., H., TH., *Soc.* **125**, 1837).

Prismen oder Nadeln (aus Wasser oder verd. Salzsäure), Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 134° (NORRIS, THORPE, *Soc.* **119**, 1206; ROTHSTEIN, THORPE, *Soc.* **1926**, 2015; VOGEL, *Soc.* **1928**, 2024), 131° (unkorr.) (WINDAUS, KLÄNHARDT, REVEREY, *B.* **55**, 3985). Schwer löslich in konz. Salzsäure (V.). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck (R., TH.) oder beim Kochen mit Acetylchlorid (NORRIS, THORPE, *Soc.* **119**, 1206; V.) in das Anhydrid (Syst. Nr. 2476) über. — $Ag_2C_9H_{12}O_4$. Farblos (N., TH.).

1-Carboxy-cyclohexylessigsäure-äthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-anhydrid (ROTHSTEIN, THORPE, *Soc.* **1926**, 2015). — Kp_{11}: 175—180°. — Gibt bei der Umsetzung mit Thionylchlorid und Behandlung des entstandenen Chlorids mit Methylzinkjodid in Benzol 1-Acetyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-äthylester.

1-Carboxy-cyclohexylessigsäure-amid $C_9H_{15}O_3N = C_6H_{10}(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei 4-stdg. Erhitzen von 1-Aminoformyl-cyclohexylcyanessigsäure

auf 80—84° (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* **125**, 1837). — Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 175°. — Gibt beim Behandeln mit Alkalilauge oder salpetriger Säure Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1).

Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diamid, 1-Aminoformyl-cyclohexylacetamid $C_9H_{16}O_2N_2 = C_6H_{10}(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Aufbewahren von 1-Cyan-cyclohexylacetonitril mit konz. Schwefelsäure (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* **125**, 1837). — Schuppen (aus Alkohol). F: 201°. — Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1).

Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-dinitril, 1-Cyan-cyclohexylacetonitril $C_9H_{12}N_2 = C_6H_{10}(CN)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten bei 4-stdg. Erwärmen von 1-Aminoformyl-cyclohexylcyanessigsäure auf 80—84° (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* **125**, 1837). Beim Eindampfen von 1-Cyan-cyclohexylcyanessigsäure-äthylester mit 0,9 Mol wäßrig-alkoholischer Natronlauge (D., H., TH., *Soc.* **125**, 1835). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 84,5°. Löslich in Äther. — Liefert beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-diamid.

4. ***Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2), 2-Carboxy-cyclohexyl-essigsäure, Hexahydrohomophthalsäure*** $C_9H_{14}O_4 =$ $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CO_2H)\\CH_2 \text{------} CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***cis-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2), cis-Hexahydrohomophthalsäure*** $C_9H_{14}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben cis-β-Hydrindanon bei der Oxydation eines Gemisches der beiden stereoisomeren cis-β-Hydrindanole (E II **6**, 63) mit Chromtrioxyd in Eisessig (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 159). Bei der Oxydation von 1.3-Dioxodekalin (trans-Form; s. E II **7**, 552) mit Natriumhypobromit-Lösung (KON, QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1926**, 3072; vgl. dagegen CHUANG, TIEN, *B.* **69** [1936], 26). Neben trans-Hexahydrohomophthalsäure bei der Hydrierung von Homophthalsäure in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig; Trennung der Isomeren erfolgt durch Umkrystallisieren aus Wasser (WINDAUS, HÜCKEL, REVEREY, *B.* **56**, 93; vgl. W., H., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1920**, 183). — Krystalle (aus Wasser). F: 146° (HÜCKEL, FRIEDRICH; WINDAUS, H., REVEREY), 146—147° (KON, QUDRAT-I-KHUDA). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwerer in kaltem Wasser (W., H., R.). — Lagert sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° in trans-Hexahydrohomophthalsäure um (W., H., R.). Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid (K., QU.-I-KH.) oder Acetanhydrid cis-Hexahydrohomophthalsäure-anhydrid (H., F.; W., H., R.). Das Silbersalz liefert beim Erwärmen mit Jod in Gegenwart von Sand auf 70—100° cis-Hexahydrophthalid (WINDAUS, KLÄNHARDT, R., *B.* **55**, 3985). — $Ag_2C_9H_{12}O_4$ (K., QU.-I-KH.).

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Angenehm riechendes Öl. Kp: 273° (v. AUWERS, OTTENS, *B.* **57**, 438, 442, 445). $D_4^{21,1}$: 1,0394. $n_\alpha^{21,1}$: 1,4513; $n_{567,56}^{21,1}$: 1,4536; $n_\beta^{21,1}$: 1,4591; $n_\gamma^{21,1}$: 1,4639.

b) ***trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2), trans-Hexahydrohomophthalsäure*** $C_9H_{14}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von dl-trans-β-Hydrindanon mit alkal. Permanganat-Lösung unter Eiskühlung (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 159). Bei der Oxydation von trans-1.3-Dioxo-dekalin mit Natriumhypobromit-Lösung (CHUANG, TIEN, *B.* **69** [1936], 28). Beim Erhitzen von Cyclohexan-carbonsäure-(1)-malonsäure-(2) auf 190—200° (HELFER, *Helv.* **9**, 817). Durch Erhitzen von cis-Hexahydrohomophthalsäure mit konz. Salzsäure auf 200° (WINDAUS, HÜCKEL, REVEREY, *B.* **56**, 93). Neben cis-Hexahydrohomophthalsäure bei der Hydrierung von Homophthalsäure in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig; Trennung der Isomeren erfolgt durch Umkrystallisieren aus Wasser (W., H., R.). — Krystalle (aus Wasser). F: 160—162° (THAKUR, *Soc.* **1933**, 1488), 158° (CH., T.). — Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid trans-Hexahydrohomophthalsäureanhydrid (W., H., R.; CH., T.).

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{10}(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Flüssigkeit. Kp_{15}: 140—141° (HELFER, *Helv.* **9**, 817).

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_{10}(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Angenehm riechendes Öl. Kp: 275° (v. AUWERS, OTTENS, *B.* **57**, 438, 442, 445). $D_4^{21,2}$: 1,0369. $n_\alpha^{21,2}$: 1,4504; $n_{567,56}^{21,2}$: 1,4528; $n_\beta^{21,2}$: 1,4583; $n_\gamma^{21,2}$: 1,4628.

5. ***Cyclopentan-diessigsäure-(1.1)*** $C_9H_{14}O_4 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ | \\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (E I 319). *B.* Durch Oxydation von 1.1-Tetramethylen-cyclohexandion-(3.5) mit Natriumhypobromit-Lösung bei 0° (NORRIS, THORPE, *Soc.* **119**, 1208). Beim Kochen von 1.1-Tetramethylen-cyclopentanon-(4)-

carbonsäure-(2) mit verd. Salpetersäure (INGOLD, LANFEAR, THORPE, *Soc.* **123**, 3151). Bei der Oxydation von $\beta.\beta$-Tetramethylen-δ-valerolacton mit Chromsäure (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 902). Durch Hydrolyse von [α-Cyan-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)]-imid (Syst. Nr. 3367) oder von [α-Carbäthoxy-α'-cyan-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)]-imid (Syst. Nr. 3369) mit 70%iger Schwefelsäure (BIRCH, KON, *Soc.* **123**, 2447; KON, SPEIGHT, *Soc.* **1926**, 2733). — F: 178—179° (N., TH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $1,68\times10^{-4}$; der 2. Stufe k_2 bei 25°: $2,63\times10^{-7}$ (potentiometrisch bestimmt) (GANE, INGOLD, *Soc.* **1928**, 2268); der 1. Stufe k_1 bei 25°: $1,73\times10^{-4}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (SPIERS, THORPE, *Soc.* **127**, 544). — Das Calciumsalz und das Bariumsalz liefern bei der trockenen Destillation im Stickstoffstrom Methylencyclopentan, Δ^1-Cyclopentenyl-aceton, Cyclopentylidenaceton, Aceton, wenig Cyclopentanon und eine Verbindung $C_{16}H_{22}O$ (Kp_{11}: 140—142°) (KON, *Soc.* **119**, 822; DICKINS, HUGH, KON, *Soc.* **1929**, 578). Cyclopentan-diessigsäure-(1.1) liefert bei der Oxydation mit Permanganat in heißer neutraler Lösung Carboxymethantriessigsäure (INGOLD, POWELL, *Soc.* **119**, 1873). Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentabromid und etwas mehr als 2 Mol Brom auf dem Wasserbad und Eintragen des Reaktionsgemisches in Ameisensäure Cyclopentan-bis-bromessigsäure-(1.1), beim Eintragen in absol. Alkohol Cyclopentan-bis-bromessigsäure-(1.1)-diäthylester (BECKER, THORPE, *Soc.* **117**, 1585). Das Silbersalz gibt beim Erhitzen mit Jod und Sand auf 100—150° $\beta.\beta$-Tetramethylen-butyrolacton (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 902).

Monomethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_5H_8(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid (Syst. Nr. 2476) mit Methanol (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 720). — Liefert bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Thionylchlorid und Methylzinkjodid 1-Acetonyl-cyclopentan-essigsäure-(1)-methylester. — $AgC_{10}H_{15}O_4$.

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_5H_8(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. Öl. Kp_{15}: 162° (DICKENS, KON, THORPE, *Soc.* **121**, 1502). — Liefert bei der Einw. von Oxalsäure-dimethylester in Gegenwart von Natriummethylat bei 120—140° 1.1-Tetramethylen-cyclopentandion-(3.4)-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_5H_8(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Flüssigkeit. Kp_{16}: 157—158° (KON, *Soc.* **121**, 525). — Liefert bei der Einw. von Kalium in Xylol bei Raumtemperatur Cyclopentandiessigsäure-(1.1) und den (nicht näher beschriebenen) Monoäthylester, 1.1-Tetramethylencyclopentandion-(3.4) und ein Oxyketon $C_9H_{14}O_2$ [vielleicht 1.1-Tetramethylen-cyclopentanol-(4)-on-(3)], dessen Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_2N_3$ bei 183—184° schmilzt.

α-Brom-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-α'-äthylester, 2-Carbäthoxymethyl-cyclopentylbromessigsäure $C_{11}H_{17}O_4Br = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C_5H_8\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Neben dem Diäthylester (s. u.) beim Erwärmen von Cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid mit Phosphorpentabromid und ca. 1,1 Mol Brom auf dem Wasserbad und nachfolgenden Eintragen in absol. Alkohol (BECKER, THORPE, *Soc.* **117**, 1586). — Nicht unzersetzt destillierbar. — Liefert beim Kochen mit Sodalösung $\beta.\beta$-Tetramethylen-butyrolacton-γ-carbonsäure

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2 \diagdown\diagup CH(CO_2H)\cdot O \\ \;|\qquad\qquad\quad C \qquad\qquad\quad\;\; | \\ H_2C\cdot CH_2 \diagup\diagdown CH_2 \text{———} CO \end{array}$$

(Syst. Nr. 2619); beim Erhitzen mit ca. 55%iger wäßriger Kalilauge auf 150° entstehen außerdem cis- und trans-1.1-Tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3).

α-Brom-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-diäthylester, 2-Carbäthoxymethyl-cyclopentylbromessigsäure-äthylester $C_{13}H_{21}O_4Br = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C_5H_8\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben α-Brom-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-α'-äthylester beim Erwärmen von Cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid mit Phosphorpentabromid und ca. 1,1 Mol Brom auf dem Wasserbad und Eintragen des Reaktionsgemisches in absol. Alkohol (BECKER, THORPE, *Soc.* **117**, 1586). — Kp_{17}: 192°. — Liefert beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge cis- und trans-1.1-Tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) und $\beta.\beta$-Tetramethylen-butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. Nr. 2619).

$\alpha.\alpha'$-Dibrom-cyclopentan-diessigsäure-(1.1), Cyclopentan-bis-bromessigsäure-(1.1) $C_9H_{12}O_4Br_2 = C_5H_8(CHBr\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Cyclopentan-diessigsäure-(1.1) mit Phosphorpentabromid und etwas mehr als 2 Mol Brom und Eintragen des entstandenen Bromids in Ameisensäure (BECKER, THORPE, *Soc.* **117**, 1585). — Prismen (aus Ameisensäure). F: 177°.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_4Br_2 = C_5H_8(CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentabromid und etwas mehr als 2 Mol Brom auf Cyclopentan-diessigsäure-(1.1) auf dem Wasserbad und Eintragen des Reaktionsprodukts in absol. Alkohol (BECKER, THORPE, *Soc.* **117**, 1585). — Zähes Öl. Kp_{30}: 211—212° (B., TH.). — Liefert bei der Destillation ein Gemisch von cis- und trans-α-Brom-$\beta.\beta$-tetramethylen-butyrolacton-γ-carbonsäure-äthylester und Äthylbromid (B., TH.). Gibt beim Kochen mit starker methylalkoholischer Kalilauge cis-1.1-Tetramethylencyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. Nr. 1133) und ein Gemisch aus cis- und trans-2-Methoxy-1.1-tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3); beim Erhitzen mit 64%iger

wäßriger Kalilauge auf 150° entsteht hauptsächlich Cyclopentan-essigsäure-(1)-oxalylsäure-(1) (LANFEAR, THORPE, *Soc.* **123**, 1685, 1686, 1688). Liefert beim Behandeln mit Malonester und Natriumäthylat-Lösung je nach den Bedingungen 1.1-Tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(2)-tetraäthylester (Formel I; Syst. Nr. 1023) oder die Natriumverbindung des 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylesters (Formel II; Syst. Nr. 1369) (INGOLD, LANFEAR, THORPE, *Soc.* **123**, 3142, 3147).

I. $\frac{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>C<\frac{C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2}{CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ II. $\frac{H_2C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>C<\frac{C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO}$

6. ***1.2-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), Santensäure, π-Norcamphersäure*** $C_9H_{14}O_4 = \frac{HO_2C\cdot HC\cdot CH(CH_3)}{H_2C\text{——}CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 739; E I 319). *B.* Durch Oxydation von Santenonchinon (E II 7, 548) mit 2%iger Permanganat-Lösung (PALMÉN, *Finska Kemistsamf. Medd.* **36**, 11; *C.* **1927** II, 1691).

1.2-Dimethyl-3-cyan-cyclopentan-carbonsäure-(1), Santennitrilsäure $C_9H_{13}O_2N = \frac{NC\cdot HC\cdot CH(CH_3)}{H_2C\text{——}CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Santenon mit Isoamylnitrit und Natriumamid in Benzin (PALMÉN, *Finska Kemistsamf. Medd.* **36**, 15; *C.* **1927** II, 1691). — Ist nicht näher beschrieben.

7. ***1.1-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4), Apofenchocamphersäure*** $C_9H_{14}O_4 = HO_2C\cdot HC<\frac{CH_2\cdot C(CH_3)_2}{CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}$.

a) Niedrigerschmelzende Form, cis-Apofenchocamphersäure (E I 319). *B.* Neben der trans-Form durch Kochen von Propan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-tetraäthylester (E II 2, 701) mit Isobutylendibromid in Gegenwart von Natriumpulver in Toluol, Verseifen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgendes Erhitzen auf 220—230° (SHORT, *Soc.* **1927**, 962). Bei der Oxydation von Camphenilen (E II 5, 82) mit alkal. Permanganat-Lösung (NAMETKIN, ALEXANDROWA, *A.* **467**, 199; Ж. **60**, 1542). — Läßt sich durch Erhitzen der nicht näher beschriebenen Ester mit geringen Mengen Natriummethylat in die trans-Form umwandeln (KOMPPA, ROSCHIER, *A.* **470**, 137 Anm. 1). — Kupfersalz. Hellgrüner Niederschlag (K., R., *A.* **470**, 147). Schwer löslich in heißem Wasser. — Das Silbersalz und das Bleisalz sind schwer löslich (K., R.).

b) Höherschmelzende Form, trans-Apofenchocamphersäure (E I 319). *B.* s. bei der cis-Form (vgl. SHORT, *Soc.* **1927**, 962; KOMPPA, ROSCHIER, *A.* **470**, 137 Anm. 1).

8. ***1.1-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.5), Apocamphersäure*** $C_9H_{14}O_4 = \frac{H_2C\cdot CH(CO_2H)}{H_2C\cdot CH(CO_2H)}>C(CH_3)_2$. cis-Form (H 741; E I 320). *B.* Durch Oxydation von dl-α-Fenchocamphoron (E II 7, 71) mit alkal. Permanganat-Lösung (NAMETKIN, ALEXANDROWA, *A.* **467**, 197; Ж. **57**, 397; **60**, 1541).

9. ***1.1-Dimethyl-cyclobutan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(4), Pinsäure*** $C_9H_{14}O_4 = \frac{HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)_2}{H_2C\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H}$. Inaktive Form (H 743; E I 320). Bei der trockenen Destillation des Bleisalzes entsteht ein Keton $C_8H_{12}O$ (Kp_{25}: 93—95°; $D_4^{19,5}$: 0,9448; n_D^{18}: 1,4755), dessen Semicarbazon bei 160° schmilzt (ÖSTLING, *Öf. Fi.* **57**, Abt. A, Nr. 23, S. 13; *C.* **1921** III, 106).

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 320). Kp_{11}: 125,4° bis 126,2° (ÖSTLING, *C.* **1921** I, 619; *Chem. Abstr.* **15** [1921], 2791). $D_4^{14,1}$: 1,0560. $n_\alpha^{15,8}$: 1,4472; $n_D^{15,8}$: 1,4500; $n_\beta^{15,8}$: 1,4555; $n_\gamma^{15,8}$: 1,4602.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 743). Kp_7: 136—136,5°; Kp_{14}: 145—146° (ÖSTLING, *C.* **1921** I, 619; *Chem. Abstr.* **15** [1921], 2791). $D_4^{14,4}$: 1,0174. $n_\alpha^{15,3}$: 1,4455; $n_D^{15,8}$: 1,4487; $n_\beta^{15,3}$: 1,4537; $n_\gamma^{15,8}$: 1,4587. — Gibt bei Reduktion mit Natrium und Alkohol bei ca. 140° und Kochen der mit Wasser verdünnten Reaktions-Lösung 1.1-Dimethyl-2-oxymethyl-4-[β-oxy-äthyl]-cyclobutan (E I 6, 372) (ÖSTLING, *Soc.* **101** [1912], 475; *Öf. Fi.* **57**, Abt. A, Nr. 7, S. 10; *C.* **1921** III, 105). Bei der Kondensation durch Einw. von Natrium entstehen keine definierten Produkte (Ö., *Öf. Fi.* **57**, Abt. A, Nr. 23, S. 11; *C.* **1921** III, 106.)

10. ***1-Isopropyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(1), α-Tanacetogendicarbonsäure, α-Thujadicarbonsäure,*** „Tanacetondicarbonsäure" $C_9H_{14}O_4$ = $HO_2C\cdot HC$—$C(CH_2\cdot CO_2H)(CH(CH_3)_2)$—$CH_2$ (ring) (H 743; E I 320). Zur Konfiguration vgl. TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28 [1928], Nr. 8, S. 5. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Ozonspaltung von Sabinol (E II 6, 103) in Eisessig (HASSELSTRÖM, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 29, Nr. 5, S. 8; *C.* 1927 II, 2295). — Geht beim Auflösen in Acetylchlorid in das Anhydrid über (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 8, S. 13; *C.* 1928 II, 38).

β-Tanacetogendicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ s. E II 2, 667.

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_3H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 320). Geht bei längerem Kochen, nachfolgender Destillation und Verseifung mit kalter Natronlauge in β-Tanacetogendicarbonsäure (E II 2, 667) über (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] 28, Nr. 8, S. 22; *C.* 1928 II, 39).

11. ***3-Isopropyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2)*** oder ***3-Isopropyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_9H_{14}O_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ CH\cdot CO_2H\end{matrix}$ oder $(CH_3)_2CH\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von β-Isopropyl-γ-acetonyl-butyrolacton mit eiskalter Natriumhypobromit-Lösung (HENRY, PAGET, *Soc.* 1928, 77). — Krystalle (aus Benzol). F: 138°. $[\alpha]_D^{19}$: +16,0° (Natronlauge; c = 4,2). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Wasser bei 0° linksdrehende Isopropylbernsteinsäure. Addiert kein Brom. — $Ag_2C_9H_{12}O_4$.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_4H_5(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Kp_{17}: 168—170° (HENRY, PAGET, *Soc.* 1928, 78). D_{19}^{19}: 1,0046. n_D^{20}: 1,4530. $[\alpha]_D^{18}$: +18,1° (Alkohol; c = 7). — Addiert kein Brom.

12. ***1.1-Dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-[β-propionsäure-(3)], β-[2.2-Dimethyl-3-carboxy-cyclopropyl]-propionsäure*** $C_9H_{14}O_4$ = $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ CH\cdot CO_2H\end{matrix}$. Rechtsdrehende Form. *B.* Bei der Oxydation von opt.-akt. 1.1-Dimethyl-3-[γ-oxo-butyl]-cyclopropan-carbonsäure-(2) mit kalter alkalischer Natriumhypobromit-Lösung (SIMONSEN, *Soc.* 121, 2297). — Tafeln (aus Wasser). F: 104—105°. $[\alpha]_D^{20}$: +33,5° (Chloroform; c = 1). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° γ.γ-Dimethyl-butyrolacton-β-[β-propionsäure] (Homoterpenylsäure, Syst. Nr. 2619). — Kupfersalz. Schwer löslich.

13. ***1.1-Dimethyl-cyclopropan-diessigsäure-(2.3)*** $C_9H_{14}O_4$ = $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ CH\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von 1.1-Dimethyl-3-acetonyl-cyclopropan-essigsäure-(2) mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung in der Kälte (SEMMLER, v. SCHILLER, *B.* 60, 1600). — Krystalle (aus Wasser). F: 112—113°. — Gibt ein hellblaues Kupfersalz und ein schwer lösliches Silbersalz.

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4$ = $(CH_3)_2C_3H_2(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (SEMMLER, v. SCHILLER, *B.* 60, 1601). — Kp_{13}: 145—150°. D^{20}: 1,076. n_D: 1,4571.

14. ***1.1-Diäthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_9H_{14}O_4$ = $(C_2H_5)_2C<\begin{matrix}CH\cdot CO_2H\\ CH\cdot CO_2H\end{matrix}$.

a) Niedrigerschmelzende Form, cis-Form. *B.* Neben der trans-Form beim Erhitzen von α-Brom-β.β-diäthyl-glutarsäure-monoäthylester (als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von α.α′-Dibrom-β.β-diäthyl-glutarsäurediäthylester durch Bromierung) mit konz. Kalilauge auf 150° (DESHAPANDE, THORPE, *Soc.* 121, 1433, 1437) und beim Kochen des Dinitrils (S. 531) mit alkoh. Kalilauge (BIRCH, TH., *Soc.* 121, 1826). Das leicht verseifbare Anhydrid entsteht in schlechter Ausbeute bei 6-stdg. Erhitzen der trans-Form mit Acetanhydrid auf 250° (D., TH., *Soc.* 121, 1434, 1437). — Prismen (aus Aceton + Petroläther). F: 170° (Zers.) (D., TH.). Sublimiert beim Erhitzen unter vermindertem Druck teilweise (D., TH.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform (D., TH.). — Beständig gegen heiße konzentrierte Säuren (D., TH.). Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das Anhydrid (D., TH.). Geht bei Einw. von Acetylchlorid in die trans-Form über (D., TH.).

b) Höherschmelzende Form, trans-Form. *B.* s. bei der cis-Form. — Prismen (aus Wasser). F: 241° (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1826), 240° (DESHAPANDE, THORPE, *Soc.* 121, 1434). Sublimierbar (D., TH.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform; löst sich langsam in verd. Sodalösung (D., TH.). — Beständig

gegen heiße konzentrierte Säuren (D., TH.). Gibt bei 6-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid auf 250° geringe Mengen cis-3.3-Diäthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (D., TH.).

1.1-Diäthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-dinitril, 1.1-Diäthyl-2.3-dicyan-cyclopropan $C_9H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2C\langle{}^{CH\cdot CN}_{CH\cdot CN}$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1-Diäthyl-2.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(2) mit Wasser im Rohr auf 180° (BIRCH, THORPE, *Soc.* **121**, 1826). — Hellgelbes Öl. Kp_{22}: 184°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge wenig cis- und viel trans-1.1-Diäthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3).

15. ***Caryophyllensäure*** $C_9H_{14}O_4$, Formel I oder II (E I 321). Das früher als Caryophyllensäure bezeichnete Säuregemisch entsteht auch bei Spaltung von γ-Caryophyllen-ozonid

I. $(CH_3)_2C—CH\cdot CO_2H$ / $H_2C—CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ II. $(CH_3)_2C—CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $H_2C—CH\cdot CO_2H$

(E II 5, 355) mit Wasserdampf und mehrtägigem Erwärmen der nicht flüchtigen Anteile mit 27%iger Salpetersäure auf ca. 90° (DEUSSEN, HACKER, *J. pr.* [2] **122**, 273).

Die Bezeichnung Caryophyllensäure („trans-d-Caryophyllensäure") wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] für eine Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ gebraucht, die aus dem obigen Säuregemisch isoliert wurde (RUZICKA, BARDHAN, WIND, *Helv.* **14** [1931], 423; EVANS, RAMAGE, SIMONSEN, *Soc.* **1934**, 1807, 1809; RUZICKA, ZIMMERMANN, *Helv.* **18** [1935], 221; RA., SI., *Soc.* **1936**, 741) und als 1.1-Dimethyl-cyclobutan-carbonsäure-(2 oder 3)-essigsäure-(3 oder 2) (Formel I oder II) formuliert wird (RU., Z.; RA., SI., *Soc.* **1935**, 533, 1581; **1936**, 741). — Nädelchen (aus Hexan oder Cyclohexan). F: 81—82°; $[\alpha]_D$: +28,2° (Benzol; p = ca. 6) (RU., Z.); F: 80—81°; $[\alpha]_{546,1}$: +13,6° (Chloroform; c = 1,9) (E., RA., SI., *Soc.* **1934**, 1809). — Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 220° und Kochen des erhaltenen Anhydrids mit Wasser in die stereoisomere cis-Caryophyllensäure (F: 77—78°; $[\alpha]_{546,1}$: —7,4° in Chloroform) über (RA., SI., *Soc.* **1936**, 741). [FRÖLICH]

6. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{16}O_4$.

1. ***Cycloheptylmalonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\rangle CH\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Cycloheptylcyanessigsäure-äthylester mit alkoh. Kalilauge (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2025). — Tafeln (aus Benzol + Aceton). F: 164,5° (Zers.). Schwer löslich in Chloroform.

Cycloheptylcyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{19}O_2N = C_7H_{13}\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von Cycloheptylidencyanessigsäure-äthylester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2025). — Kp_{11}: 149°. $D_4^{19,7}$: 1,0209; $D_4^{61,8}$: 0,9898; $D_4^{86,6}$: 0,9704 (V., *Soc.* **1928**, 2029). Oberflächenspannung bei 21,3°: 35,96, bei 61,8°: 32,05, bei 86°: 29,74 dyn/cm. n_D^{19}: 1,4664.

2. ***Cycloheptan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1), 1-Carboxy-cycloheptyl-essigsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CO_2H\\ CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Aufbewahren von 1-Cyan-cycloheptan-cyanessigsäure-(1)-äthylester in konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung, neben dem Imid $C_7H_{12}\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CO\cdot NH\end{matrix}$ (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* **125**, 1840). Durch Einw. von wäßrig-alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung auf Cycloheptylidencyanessigsäure-äthylester und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2025). — Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 153° (D., H., TH.), 159° (V.). Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure (V.). — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid das Anhydrid $C_7H_{12}\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CO\cdot O\end{matrix}$ (Syst. Nr. 2476) (V.).

Dinitril, 1-Cyan-cycloheptylacetonitril $C_{10}H_{14}N_2 = C_7H_{12}(CN)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Eindampfen von 1-Cyan-cycloheptan-cyanessigsäure-(1)-äthylester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* **125**, 1839). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 58°.

3. ***Hexahydrobenzylmalonsäure, β-Cyclohexyl-isobernsteinsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$ (H 743). F: 114—115° (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 744). *B.* Aus Hexahydrobenzylbromid und Natriummalonester in Alkohol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — Kp_3: 135° bis 136°. D_4^{25}: 1,0059. n_D^{25}: 1,4469.

4. ***Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2), β-[2-Carboxy-cyclohexyl]-propionsäure, 2-Carboxy-oktahydrozimtsäure,*** Hexahydro-hydrozimt-o-carbonsäure $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \qquad\qquad | \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) Niedrigerschmelzende Form, cis-Form. *B.* Neben cis-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2) bei der Oxydation von cis-β-Dekalol I (F: 105°) mit Salpetersäure oder besser mit alkal. Permanganat-Lösung (HÜCKEL, *A.* **441**, 17). Durch Oxydation von cis-α-Dekalon mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (H., *A.* **441**, 30). Bei der Hydrierung von Hydrozimtsäure-carbonsäure-(2) in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (WINDAUS, HÜCKEL, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1920**, 184; *C.* **1921** III, 163; W., H., REVEREY, *B.* **56**, 95). — Prismen und Spieße (aus wäßr. Aceton). F: 103° (W., H.; H.). Leicht löslich in Äther, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (W., H.). — Lagert sich beim Destillieren oder besser beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° in trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2) um (W., H.; W., H., R.). Liefert beim Destillieren mit Acetanhydrid cis-Hydrindanon-(1) (E II 7, 67) (W., H.; W., H., R.) und geringe Mengen trans-Hydrindanon-(1) (H., Mitarb., *A.* **518** [1935], 158). — Das Calciumsalz ist in heißem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem (W., H.; W., H., R.).

b) Höherschmelzende Form, trans-Form. *B.* Bildung aus der cis-Form s. bei dieser. Entsteht ferner bei der Oxydation von trans-α-Dekalol II (F: 63°) mit alkal. Permanganat-Lösung in der Kälte (HÜCKEL, *A.* **441**, 32). Bei der Oxydation von trans-α-Dekalon mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (H., *A.* **441**, 32). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von nicht ganz einheitlichem trans-Δ^2-Oktalin mit Permanganat in schwach sodaalkalischer Lösung bei 0° (H., FRIEDRICH, *A.* **451**, 150). Bei der Oxydation von trans-β-Dekalol II (F: 75°) mit alkal. Permanganat-Lösung oder mit Chromtrioxyd in Eisessig (H., *A.* **441**, 20, 21). — Prismen (aus Wasser). F: 143° (H.; WINDAUS, H., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1920**, 184; W., H., REVEREY, *B.* **56**, 96). Leicht löslich in Aceton und Äther, schwer in kaltem Wasser (W., H.; W., H., R.). — Liefert beim Destillieren mit Acetanhydrid cis-Hydrindanon-(1) (E II 7, 67) neben geringen Mengen trans-Hydrindanon-(1) (W., H.; W., H., R.; H., Mitarb., *A.* **518** [1935], 158).

5. ***Cyclohexan-diessigsäure-(1.1)*** $C_{10}H_{16}O_4 = H_2C{<}{\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}}{>}C(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (E I 321). *B.* Durch Kondensation von Cyclohexylidenessigsäure-äthylester mit Natriumcyanessigester und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit siedender 50%iger Schwefelsäure (NORRIS, THORPE, *Soc.* **119**, 1208). Bei der Hydrolyse von 2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-3-cyan-piperidin (Syst. Nr. 3367) mit 60%iger Schwefelsäure (BIRCH, KON, *Soc.* **123**, 2445). Entsteht auf gleiche Weise aus der Verbindung $C_{14}H_{16}O_2N_4$ (S. 33 bei Δ^1-Cyclohexenylacetonitril) (B., K.). — Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $3{,}37\times10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit) (SPIERS, THORPE, *Soc.* **127**, 544), $3{,}36\times10^{-4}$ (potentiometrisch bestimmt) (GANE, INGOLD, *Soc.* **1928**, 2268); der 2. Stufe k_2 bei 25°: $1{,}02\times10^{-7}$ (potentiometrisch bestimmt) (G., I.). — Das Calciumsalz liefert bei der trockenen Destillation im Stickstoffstrom Aceton, Methylencyclohexan, Δ^1-Cyclohexenylaceton und ein Öl vom Kp_{11}: ca. 175° (KON, *Soc.* **119**, 825). Gibt bei der Oxydation mit heißer alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung Carboxymethantriessigsäure (E II 2, 703) und β-Carboxy-β-carboxymethyl-adipinsäure (E II 2, 705) (INGOLD, POWELL, *Soc.* **119**, 1870). Über den beim Behandeln mit Brom + Phosphorpentabromid und folgenden Umsetzen mit Alkohol entstehenden „neutralen bromierten Ester" (E I 322, Z. 4—10 v. o.) vgl. den Artikel α.α'-Dibrom-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-diäthylester, S. 533. Das Silbersalz der Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) gibt beim Erhitzen mit Jod und Sand auf 100—150° β.β-Pentamethylen-butyrolacton (WINDAUS, KLÄNHARDT, REVEREY, *B.* **55**, 3983; SIRCAR, *Soc.* **1928**, 902).

Monomethylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{10}(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid mit Methanol (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 718). — Liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid und Methylzinkjodid in Benzol 1-Acetonyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-methylester. — $AgC_{11}H_{17}O_4$.

Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{10}(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. Flüssigkeit. Kp_{28}: 164° (DICKENS, KON, THORPE, *Soc.* **121**, 1505). — Liefert bei der Einw. von Natriummethylat in Äther Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) als Hauptprodukt neben sehr geringen Mengen 1.1-Pentamethylen-cyclopentandion-(3.4) (E II 7, 551) und 1.1-Pentamethylen-cyclobutanon-(3) (E II 7, 67).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{10}(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (E I 322). Liefert bei der Einw. von Kalium in kaltem Xylol oder von Natrium in Xylol bei 150° und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Schwefelsäure neben der freien Säure und dem nicht näher beschriebenen Monoäthylester 1.1-Pentamethylen-cyclopentandion-(3.4), sehr wenig 1.1-Pentamethylen-cyclobutanon-(3) und geringe Mengen einer Verbindung $C_{12}H_{18}O_2$ (Tafeln; F: 135—136°; gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine tiefviolette Färbung) (KON, *Soc.* **121**, 515, 518—524).

α.α'-Dibrom-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-diäthylester $C_{14}H_{22}O_4Br_2 = C_6H_{10}(CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bildet den Hauptbestandteil des beim Erwärmen von Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) mit Phosphorpentabromid und Brom und Eintragen des Reaktionsprodukts in Alkohol erhaltenen „neutralen bromierten Esters" (E I 322, Z. 4—10 v. o.) (BEESLEY, INGOLD, THORPE, *Soc.* **107** [1915], 1093; vgl. I., TH., *Soc.* **115** [1919], 354). — Liefert beim Kochen mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge höherschmelzende und niedrigerschmelzende 1.1-Pentamethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. Nr. 1133) (LANFEAR, THORPE, *Soc.* **123**, 2868). Beim Kochen mit Natriummalonester in Alkohol entsteht 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(2)-tetraäthylester (E I **9**, 435) (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115** [1919], 330, 357); bei Gegenwart von überschüssigem Natriumäthylat erhält man 1.1-Pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(2.3.5)-triäthylester (E I **10**, 450) und ein zwischen 120° (20 mm) und 250° (11 mm) siedendes Produkt, das beim Kochen mit Salzsäure Buttersäure, Cyclohexan-diessigsäure-(1.1), 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (E I **9**, 347), 3-Äthyl-1.1-pentamethylen-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2) (E I **10**, 312), 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-essigsäure-(2) (E I **9**, 428) und 5-Oxo-2.2-pentamethylen-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3)-[α-buttersäure]-(3) (Syst. Nr. 2621; vgl. E I **18**, 523) liefert (I., TH., *Soc.* **115**, 330, 354, 357, 377—380; I., SEELEY, TH., *Soc.* **123**, 855, 857; I., S., *Soc.* **1927**, 1687).

6. ***Cyclohexan-diessigsäure-(1.2), Hexahydro-o-phenylendiessigsäure***

$$C_{10}H_{16}O_4 = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{array}.$$

a) ***cis-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2), cis-Hexahydro-o-phenylendiessigsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Neben der trans-Form bei der Hydrierung von o-Phenylendiessigsäure bei Gegenwart von kolloidalem Platin in salzsaurer Lösung bei 40° und 3—4 Atm. Druck (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 146) oder bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (COFFEY, *R.* **42**, 417). Durch Oxydation von cis-Δ^2-Oktalin mit Permanganat in Sodalösung bei 0° (BORSCHE, LANGE, *A.* **484**, 229; H., F., *A.* **451**, 147). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von cis-β-Dekalol I (F: 105°) mit Chromsäure in Eisessig, mit Salpetersäure in Eisessig oder besser mit alkal. Permanganat bei Zimmertemperatur (HÜCKEL, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1923**, 50; *C.* **1923** III, 767; *A.* **441**, 17). Neben der trans-Form und anderen Produkten bei der Oxydation von technischem β-Dekalol mit 60%iger Salpetersäure in Gegenwart von Ammoniumvanadat bei 50° (Deutsche Hydrierwerke A.-G., D.R.P. 474985; *Frdl.* **16**, 648). — Krystalle (aus Wasser). F: 159—161° (H.; H., F.), 158—161° (B., L.). — Liefert bei der Destillation mit Acetanhydrid bei 240—250° cis-Hydrindanon-(2) (E II **7**, 68) (H., F., *A.* **451**, 152; vgl. B., L., *A.* **484**, 231).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{10}(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit alkoh. Schwefelsäure (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 148). — Kp_{24}: 187°. $D_4^{12,8}$: 1,0374. $n_D^{12,8}$: 1,4616. — Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad cis-Hydrindanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester.

b) ***Inakt. trans-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2), dl-trans-Hexahydro-o-phenylendiessigsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H 744). *B.* s. o. bei der cis-Form. Entsteht ferner neben anderen Produkten bei der Oxydation von trans-Δ^2-Oktalin mit Permanganat in schwach sodaalkalischer Lösung bei 0° (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 148) und bei der Oxydation von trans-β-Dekalol II (F: 75°) mit Chromsäure in Eisessig oder besser mit alkal. Permanganat-Lösung (H., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1923**, 53; *C.* **1923** III, 767; *A.* **441**, 20). — Nadeln (aus Wasser). F: 167° (H.; H., F.). Sehr schwer löslich in Wasser (H.). — Läßt sich mit Hilfe von Cinchonidin in die opt.-akt. Komponenten spalten (H., F., *A.* 451, 150)[1]. Liefert bei der Destillation mit Acetanhydrid dl-trans-Hydrindanon-(2) (E II 7, 68) (H., F., *A.* **451**, 153; vgl. BORSCHE, LANGE, *A.* **484**, 231).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{10}(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 150). — Kp_{21}: 182°. $D_4^{14,5}$: 1,0301. n_D^{15}: 1,4589. — Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung trans-Hydrindanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester.

7. ***2-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1), 2-Methyl-1-carboxy-cyclohexylessigsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = H_2C<\begin{array}{l}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{array}>C<\begin{array}{l}CH_2\cdot CO_2H\\ CO_2H\end{array}$. *B.* In sehr geringer Menge bei der Einw. von Natriumcyanessigester auf rohes 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-cyanhydrin in absol. Alkohol und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit siedender

[1]) Die optisch-aktiven Formen (F: 152°; $[\alpha]_D$: ±48,3° in Alkohol; $[\alpha]_{546,1}$: +54,9° bzw. —47,9° in Alkohol) werden nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von HÜCKEL, Mitarb. (*A.* **518**, 182) und BARRETT, LINSTEAD (*Soc.* **1935**, 1070) näher beschrieben.

25%iger Salzsäure (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* **59**, 2844). — Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 135° und schmilzt bei 166° unter Umwandlung in ein nicht näher beschriebenes Anhydrid.

8. ***3-Cyclopentyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), [β-Cyclopentyl-äthyl]-malonsäure, γ-Cyclopentyl-äthylmalonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit siedender alkoholischer Kalilauge (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — F: 126,5° (unkorr.). — Geht bei 160—180° in γ-Cyclopentyl-buttersäure über.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Cyclopentyl-äthylbromid und Natriummalonester in siedendem Alkohol (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — Kp_2: 125°. D_4^{20}: 1,0082. n_D^{20}: 1,4478.

9. ***Cyclopentan-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3), Camphen-camphersäure, Camphensäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{matrix} HO_2C\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Inaktive Form vom Schmelzpunkt 136°, „dl-cis-Camphencamphersäure" (H 765; E I 323). *B.* Durch Oxydation von Homocamphenilon (E II 7, 88) mit alkal. Permanganat-Lösung (LIPP, *J. pr.* [2] **105**, 63; L., GÖTZEN, REINARTZ, *A.* **453**, 10). Bei längerem Aufbewahren von Oxymethylen-homocamphenilon (E II 7, 560) im lose verschlossenen Gefäß (L., G., R., *A.* **453**, 13). — F: 136—138° (korr.) (L.).

10. ***Cyclopentan-essigsäure-(1)-[α-propionsäure]-(1), α-Methyl-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)*** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>C\!\!<\begin{matrix} CH(CH_3)\cdot CO_2H \\ CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus α-Methyl-α.α'-dicyan-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-methylimid $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>C\!\!<\begin{matrix} C(CH_3)(CN)\cdot CO \\ CH(CN)\text{———}CO \end{matrix}\!\!>N\cdot CH_3$ beim Aufbewahren mit konz. Schwefelsäure, Verdünnen mit 0,9 Vol. Wasser und nachfolgenden Kochen sowie beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—180° (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2596, 2597). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 90—91°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äthylacetat und Äther, ziemlich leicht in Benzol und Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt in neutraler wäßriger Lösung mit Kupferacetat blaugrüne, mit Calciumchlorid und Bleiacetat farblose krystalline Niederschläge. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$. Farbloser unlöslicher Niederschlag.

Monoäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_5H_8(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2594, 2599). — Öl. — Das durch Erwärmen mit Thionylchlorid erhältliche Chlorid gibt beim Erwärmen mit 1 Mol Brom auf 55° und Eintragen in eiskalten Alkohol unreinen α'-Brom-α-methyl-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-diäthylester. — $AgC_{12}H_{19}O_4$.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_5H_8(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2599). — Öl. Kp_{25}: 165°.

11. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), Camphersäure (und Isocamphersäure)*** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\text{———}CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$. Bezifferung der von Camphersäure abgeleiteten Namen und Bezeichnung der isomeren funktionellen Derivate s. in nebenstehender Formel (vgl. a. H 745; E I 324).

(5) H_2C———C<CH_3 (1'), CO_2H β (allo = al)
(2') CH_3—C—CH_3 (2')
(4) H_2C——C<H (3), CO_2H α (ortho = o)

a) ***Rechtsdrehende cis-1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), d-Camphersäure, gewöhnliche Camphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\text{———}CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$ (H 745; E I 324). *B.* Bei längerem Kochen von 2-Brom-2-nitro-camphan mit starker Salpetersäure (GINNINGS, NOYES, *Am. Soc.* **44**, 2571). Neben Campher bei der Oxydation von Borneol oder Isoborneol mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff, Hexan oder Eisessig unter Kühlung (BRINER, EGGER, PAILLARD, *Helv.* **7**, 1019). Neben anderen Produkten beim Kochen von [d-Campher]-chinon mit Eisenchlorid in wäßr. Alkohol (RUPE, SCHÄRER, *Helv.* **6**, 1076). Bei der Oxydation von [d-Campher]-sulfonsäure-(3) oder deren Methylester mit alkal. Permanganat-Lösung oder starker Salpetersäure auf dem Wasserbad (FRÈREJACQUE, *C. r.* **183**, 608; *A. ch.* [10] **14** [1930], 177). Bei 2-stdg. Kochen von Camphersäure-phenylimid-oxim (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3202) mit konz. Salzsäure (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* **119**, 793).

$H_2C\cdot C(CH_3)$—CO
$C(CH_3)_2$ $N\cdot C_6H_5$
$H_2C\cdot CH$——$C{:}N\cdot OH$

F: 188,2° (Ross, Somerville, *Soc.* **1926**, 2774). Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in Wasser bei 25°: 0,76, in absol. Alkohol bei 25°: 100,5 (Gregg-Wilson, Wright, *Soc.* **1928**, 3112); in p-Cymol bei 100°: 1,53 (Wheeler, *Am. Soc.* **42**, 1844); Löslichkeit in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 25°: G.-W., Wr. Verteilung von Camphersäure zwischen Wasser und Äther: Sabalitschka, Kubisch, *Z. anorg. Ch.* **134**, 81; zwischen Wasser und Xylol oder Chloroform bei 25°: Smith, *J. phys. Chem.* **25**, 221, 228; zwischen Äther und wäßr. Lösungen einiger saurer Salze: Sa., Schrader, *Z. anorg. Ch.* **116**, 191; Sa., Ku., *Z. anorg. Ch.* **134**, 81, 84. Schmelzdiagramm des binären Systems mit l-Camphersäure s. bei dl-Camphersäure (S. 539). Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 16°: Edwards, *Soc.* **127**, 746. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Tierkohle: Schilow, Nekrassow, *Ph. Ch.* **130**, 71; Ж. **60**, 109. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 2. Stufe k_2 bei 15°: $2,5\times10^{-6}$ (colorimetrisch ermittelt) (I. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbenindikatoren, 3. Aufl. [Berlin 1926], S. 215); bei 18°: $1,6\times10^{-6}$ (elektrometrisch ermittelt) (Larsson bei Bjerrum, *Ph. Ch.* **106**, 227). Magnetische Susceptibilität: Pascal, *C. r.* **181**, 657.

Bei der Destillation des Bleisalzes entsteht in guter Ausbeute Camphersäureanhydrid (Östling, *Öf. Fi.* **57** [1914/15], Nr. 23, S. 10, 14). Bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom spaltet sich Kohlendioxyd ab (van der Haar, *R.* **48**, 1171). d-Camphersäure gibt beim Erhitzen mit Brom (vgl. H 747) und wenig rotem Phosphor in Pentachloräthan auf 125° [3-Brom-d-camphersäure]-anhydrid (Ward, *Soc.* **121**, 1165). Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jod in Gegenwart von Sand auf 100—200° erhält man [d-Camphersäure]-anhydrid bzw. d-Camphersäure (Windaus, Klänhardt, Reverey, *B.* **55**, 3987; Bredt-Savelsberg, *J. pr.* [2] **105**, 152, 154). Bei der Destillation mit Phosphorsäure entstehen unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd ölige Produkte und geringe Mengen Camphersäureanhydrid (Melamid, Rosenthal, *Z. ang. Ch.* **36**, 334). — Pharmakologisches Verhalten: E. Pfankuch in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1389.

Zusammenstellung von Reaktionen für den Nachweis von Camphersäure (allein und in Gegenwart anderer Säuren): Rojahn, Struffmann, *Ar.* **1927**, 295. Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Krystallform, durch Sublimation als Anhydrid und durch Überführung in Salze: Behrens-Kley, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 401. Prüfung auf Reinheit: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1941], S. 4.

Salzbildung mit aromatischen Aminen in wäßr. Lösungen: Sabalitschka, Daniel, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **30**, 482; *C.* **1921** I, 357. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$ (H 748). Schwer löslich in Wasser (Bredt-Savelsberg, *J. pr.* [2] **105**, 154). Färbt sich am Licht braun. — $[V_3(OH)(C_{10}H_{14}O_4)_3]C_{10}H_{14}O_4 + 2H_2O$. Graugrüner mikrokrystalliner Niederschlag (Scagliarini, Airoldi, *G.* **55**, 46).

Funktionelle Derivate der d-Camphersäure.

[d-Camphersäure]-β-methylester, [d-Camphersäure]-al-methylester, Campher-β-methylestersäure $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3) \\ | \\ H_2C \text{———} CH(CO_2H) \end{matrix} \rangle C(CH_3)_2$ (H 749; E I 326). F: 87° (Bredt-Savelsberg, *J. pr.* [2] **105**, 157). — Liefert beim Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd auf 200° Camphersäure (Tassilly, Belot, Descombes, *C. r.* **186**, 1848). — Wismutsalz. Pulver. Unlöslich in Wasser und Benzin, leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol (Chem.-Pharm. A.-G. Bad Homburg, Liebrecht, D.R.P. 461830; *C.* **1929** I, 1049; *Frdl.* **16**, 2624).

[d-Camphersäure]-α-methylester, [d-Camphersäure]-o-methylester, Campher-α-methylestersäure $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C\cdot CH(CO_2\cdot CH_3) \end{matrix} \rangle C(CH_3)_2$ (H 749; E I 326). F: 77—78° (Bredt-Savelsberg, *J. pr.* [2] **105**, 156), 76° (Ross, Somerville, *Soc.* **1926**, 2774). $[\alpha]_D^{15}$: +52, (absol. Alkohol; c = 10) (R., So.). Piezoelektrizität: Lucas, *C. r.* **178**, 1892. Schmelzdiagram des binären Systems mit [l-Camphersäure]-α-methylester und dl-Camphersäure-α-methylester: R., So., *Soc.* **1926**, 2777, 2783. — Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Jod im Rohr auf 150—160° [d-Camphersäure]-anhydrid und [d-Camphersäure]-d-methylester (B.-Sa.). — $AgC_{11}H_{17}O_4$. Feines Pulver. Verfärbt sich am Licht. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (B.-Sa.).

[d-Camphersäure]-dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3) \\ | \\ H_2C \text{——} CH(CO_2\cdot CH_3) \end{matrix} \rangle C(CH_3)_2$ (H 750; E I 327). *B.* Beim Behandeln von Camphersäure mit Dimethylsulfat in alkoh. Kalilauge (Östling, *C.* **1921** III, 105). — Kp_{13}: 133° (Ö.). $D_4^{14,6}$: 1,0799 (Ö.). Viscosität bei 20°: Vorländer, Walter, *Ph. Ch.* **118**, 12. n_D^{19}: 1,4627 (Ö.). Strömungsdoppelbrechung: V., W. $[\alpha]_D$: +49,1° (Ö.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei ca. 140° (Ö.) oder mit Natrium und Isoamylalkohol (Franke, Gigerl, *M.* **49**, 12) 1.2.2-Trimethyl-1.3-bis-oxymethyl-cyclopentan (E II **6**, 756).

[d-Camphersäure]-β-äthylester, [d-Camphersäure]-al-äthylester, Campher-β-äthylestersäure $C_{12}H_{20}O_4$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)$ / H_2C——$CH(CO_2H)$ $>C(CH_3)_2$ (H 750; E I 327). *B.* Aus enol-Campheräthyläther (E II 6, 104) beim Aufbewahren an der Luft oder beim Schütteln der Lösung in Benzol mit wäßr. Permanganat-Lösung (BREDT-SAVELSBERG, RUMSCHEIDT, *J. pr.* [2] **115**, 251). — F: 53—55°. $Kp_{0,3}$: 155—156°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid Camphersäureanhydrid. — $AgC_{12}H_{19}O_4$.

[d-Camphersäure]-α-äthylester, [d-Camphersäure]-o-äthylester, Campher-α-äthylestersäure $C_{12}H_{20}O_4$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)$ / $H_2C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)$ $>C(CH_3)_2$ (H 751; E I 327). — Wismutsalz. Zerreibliche Masse. Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Benzol und Olivenöl, unlöslich in Wasser (Chem.-Pharm. A.-G. Bad Homburg, LIEBRECHT, D.R.P. 461830; *C.* **1929** I, 1049; *Frdl.* **16**, 2624).

[d-Camphersäure]-diäthylester $C_{14}H_{24}O_4$, Formel I (H 751; E I 327). Liefert bei der Einw. von Propylmagnesiumbromid Dipropylcampholid (Formel II; Syst. Nr. 2460) (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 405).

I. $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)$ / H_2C——$CH(CO_2\cdot C_2H_5)$ $>C(CH_3)_2$

II. H_2C—$C(CH_3)$—CO / $C(CH_3)_2$ O / H_2C—CH——$C(CH_2\cdot C_2H_5)_2$

[d-Camphersäure]-mono-dl-α-terpinylester $C_{20}H_{32}O_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus dl-α-Terpineolkalium und [d-Camphersäure]-anhydrid in Benzol (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2307). — Krystalle (aus Eisessig oder Benzol). F: 127—128°. Läßt sich nicht in die Ester der opt.-akt. Terpineole trennen. — Das (+)-α-Phenäthylaminsalz schmilzt bei 115—117°.

[d - Camphersäure] - α - methylester - β - chlorid $C_{11}H_{17}O_3Cl$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(COCl)$ / $H_2C\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)$ $>C(CH_3)_2$ (H 754). Beim Behandeln der Lösung in Benzol mit Methylmagnesiumjodid unter Kühlung oder besser mit Zinkdimethyl entsteht 1.1.2-Trimethyl-2-acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(5)-methylester (RUPE, *A.* **428**, 173).

[d-Camphersäure]-β-methylester-α-chlorid $C_{11}H_{17}O_3Cl$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)$ / H_2C——$CH(COCl)$ $>C(CH_3)_2$ (H 754). Geht beim Erhitzen auf höhere Temperatur in Camphersäureanhydrid über (STAUDINGER, SCHOLTZ, *B.* **53**, 1107 Anm.).

[d-Camphersäure]-β-amid, β-Campheramidsäure $C_{10}H_{17}O_3N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH_2)$ / H_2C——$CH(CO_2H)$ $>C(CH_3)_2$ (H 754). Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Krystallform: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 405.

[d-Camphersäure]-α-amid, α-Campheramidsäure $C_{10}H_{17}O_3N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)$ / H_2C—$CH(CO\cdot NH_2)$ $>C(CH_3)_2$ (H 755; E I 329). *B.* Entsteht zuweilen an Stelle von α-Camphernitrilsäure beim Zersetzen größerer Mengen des aus gewöhnlichem Isonitrosocampher und Phosphorpentachlorid erhaltenen Reaktionsprodukts mit Wasser (SALMON-LEGAGNEUR, *A. ch.* [10] **7**, 397). — Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Krystallform: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 405.

[d-Camphersäure]-α-[β-diäthylamino-äthylamid], N-[β-Diäthylamino-äthyl]-α-campheramidsäure $C_{16}H_{30}O_3N_2$ = H_2C——$C(CH_3)(CO_2H)$ / $H_2C\cdot CH[CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2]$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Camphersäureanhydrid und N.N-Diäthyl-äthylendiamin bei gelindem Erwärmen in Benzol (v. AXTER, D.R.P. 362379; *C.* **1923** II, 480; *Frdl.* **14**, 1286). — Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 172—173° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt N-[β-Diäthylamino-äthyl]-camphersäureimid.

[d - Camphersäure] - β - nitril, β - Camphernitrilsäure, Cyan - dihydro - α - campholytsäure $C_{10}H_{15}O_2N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CN)$ / H_2C—$CH(CO_2H)$ $>C(CH_3)_2$ (H 757; E I 330). Mikrochemischer Nachweis durch Krystallisation aus Wasser und durch Sublimation: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 406.

[d - Camphersäure] - α - nitril, α - Camphernitrilsäure, Cyanlauronsäure $C_{10}H_{15}O_2N$, Formel I (H 757; E I 330). *B.* Beim Erhitzen von α-Isonitroso-homocamphersäure (Formel II;

Syst. Nr. 1331a) im Vakuum (CHORLEY, LAPWORTH, *Soc.* 117, 740). — Mikrochemischer Nachweis durch Krystallisation aus Benzol und Wasser: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 406.

I. $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)$ / H_2C — $CH(CN)$ $>C(CH_3)_2$

II. H_2C — $C(CH_3)(CO_2H)$ / $H_2C\cdot CH[C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H]$ $>C(CH_3)_2$

III. H_2C—$C(CH_3)$—CO / $C(CH_3)_2$ NH / H_2C—CH — $C{:}CH\cdot CH_3$

[d-Camphersäure]-β-methylester-α-nitril, α-Camphernitrilsäure-methylester $C_{11}H_{17}O_2N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)$ / H_2C——$CH(CN)$ $>C(CH_3)_2$ (H 758). *B.* Beim Behandeln von α-Isonitroso-campher mit Thionylchlorid in wasserfreiem Benzol und Kochen des Reaktionsprodukts mit absol. Methanol (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 180, 881; S.-L., *A. ch.* [10] 7, 398). — Krystalle (aus Ligroin). F: 40°. Kp_{12}: 143—145°; Kp_{27}: 160—163°. — Liefert bei der Einw. von 5 Mol Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther 1.1.2-Trimethyl-2-[α-oxy-isopropyl]-5-cyan-cyclopentan und eine Verbindung $C_{11}H_{17}ON$ (s. u.) (H., S.-L., *C. r.* 180, 1622; S.-L., *A. ch.* [10] 8, 10). Führt man die Reaktion in siedendem Toluol aus, so erhält man 1.1.2-Trimethyl-2-[α-oxy-isopropyl]-5-acetyl-cyclopentan (E II 8, 12) bzw. (beim Destillieren des Reaktionsprodukts) 1.1.2-Trimethyl-2-isopropenyl-5-acetyl-cyclopentan (E II 7, 117) (H., S.-L., *C. r.* 180, 1622, 1623; S.-L., *A. ch.* [10] 8, 13, 15). Bei der Einw. von 4,5 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther entstehen Äthyliden-α-camphidon (Formel III; Syst. Nr. 3181), [d-Camphersäure]-imid und 1.1.2-Trimethyl-2-[α-oxy-propyl]-5-cyan-cyclopentan (S.-L., *C. r.* 183, 65; *A. ch.* [10] 8, 40, 43, 56, 58). Einw. von 4 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther ergibt 1.1.2-Trimethyl-5-[α-imino-benzyl]-2-benzoyl-cyclopentan und 1.2.2-Trimethyl-3-benzoyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-amid (H., S.-L., *C. r.* 180, 881; S.-L., *A. ch.* [10] 8, 19, 22, 26).

Verbindung $C_{11}H_{17}ON$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von 5 Mol Methylmagnesiumjodid auf α-Camphernitrilsäure-methylester oder -o-tolylester in siedendem Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 180, 1622; S.-L., *A. ch.* [10] 8, 9, 11). — Krystalle (aus Ligroin). Sublimiert von 100° an; F: 164° (Maquennescher Block). — Entfärbt Permanganat-Lösung. Bei der Einw. von Jod und Kalilauge in alkoholisch-wäßriger Lösung bildet sich Jodoform. Gibt mit Brom in Chloroform ein Bromderivat $C_{11}H_{16}ONBr$ (Blättchen aus Äther + Ligroin; F: 161—162°).

[d-Camphersäure]-β-äthylester-α-nitril, α-Camphernitrilsäure-äthylester $C_{12}H_{19}O_2N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)$ / H_2C——$CH(CN)$ $>C(CH_3)_2$ (H 758). *B.* Analog dem Methylester (SALMON-LEGAGNEUR, *A. ch.* [10] 7, 399). — F: 25—28°. Kp_{18}: 162°.

[d-Camphersäure]-β-phenylester-α-nitril, α-Camphernitrilsäure-phenylester $C_{16}H_{19}O_2N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_6H_5)$ / H_2C——$CH(CN)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von α-Isonitroso-campher mit Thionylchlorid in wasserfreiem Benzol und dann mit Natriumphenolat (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 180, 1621; S.-L., *A. ch.* [10] 7, 399). — Prismen (aus Alkohol). F: 76—77°. Kp_{18}: 215° bis 225°. Löslich in Äther und Benzol. $[\alpha]_D^{22}$: +30,5° (Benzol; c = 7).

[d-Camphersäure]-α-o-tolylester-β-nitril, β-Camphernitrilsäure-o-tolylester $C_{17}H_{21}O_2N$ = H_2C——$C(CH_3)(CN)$ / $H_2C\cdot CH(CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Camphernitrilsäure-chlorid und o-Kresol-natrium in siedendem Benzol (SALMON-LEGAGNEUR, *A. ch.* [10] 7, 407). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 68—69°. Kp_{15}: 219—221°. $[\alpha]_D^{14}$: —105,7° (Benzol; c = 4). Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

[d-Camphersäure]-β-o-tolylester-α-nitril, α-Camphernitrilsäure-o-tolylester $C_{17}H_{21}O_2N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)$ / H_2C——$CH(CN)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Phenylester (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 180, 1621; S.-L., *A. ch.* [10] 7, 400). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99—100°. Kp_{18}: 228—233°. $[\alpha]_D^{23}$: +25,1° (Benzol; c = 7). Sehr leicht löslich in Benzol und siedendem Alkohol, schwerer in Äther. — Liefert bei der Einw. von 5 Mol Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther 1.1.2-Trimethyl-2-[α-oxy-isopropyl]-5-cyan-cyclopentan und eine Verbindung $C_{11}H_{17}ON$ (s. o.) (H., S.-L., *A. ch.* [10] 8, 8).

[d-Camphersäure]-β-p-tolylester-α-nitril, α-Camphernitrilsäure-p-tolylester $C_{17}H_{21}O_2N$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)$ / H_2C——$CH(CN)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Phenylester (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 180, 1622; S.-L., *A. ch.* [10] 7, 400). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97°; Kp_{18}:

228—233°. $[\alpha]_D^{23}$: +28,9° (Benzol; c = 10). Löslich in Benzol und Äther. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei 150—160° 1.2.2-Trimethyl-1-oxymethyl-3-aminomethyl-cyclopentan, α-Camphidon (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3180) und 1.2.2-Trimethyl-3-aminomethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (S.-L., *A. ch.* [10] 8, 61, 63).

$H_2C—C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ NH / $H_2C—CH——CH_2$

[d-Camphersäure]-β-benzylester-α-nitril, α-Camphernitrilsäure-benzylester $C_{17}H_{21}O_2N$ = $H_2C·C(CH_3)(CO_2·CH_2·C_6H_5)$ / $H_2C——CH(CN)$ >$C(CH_3)_2$. *B.* Neben wenig [d-Camphersäure]-imid beim Behandeln von α-Isonitroso-campher mit Thionylchlorid und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Benzylalkohol (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 180, 1622; S.-L., *A. ch.* [10] 7, 401). — Öl. Kp_{11}: 218—219°; Kp_{17}: 223—224°. $[\alpha]_D^{20}$: +59,4° (absol. Alkohol; c = 12); $[\alpha]_D^{23}$: +56,5° (Benzol; c = 6).

[d-Camphersäure]-α-chlorid-β-nitril, β-Camphernitrilsäure-chlorid $C_{10}H_{14}ONCl$ = $H_2C·C(CH_3)(CN)$ / $H_2C—CH(COCl)$ >$C(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Camphernitrilsäure und Thionylchlorid in siedendem Benzol (SALMON-LEGAGNEUR, *A. ch.* [10] 7, 406). — Stechend riechendes Öl. Kp_{17}: 148—149°; Kp_{22}: 153—155° (S.-L., *A. ch.* [10] 7, 406). — Liefert mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 1.2.2-Trimethyl-3-benzoyl-1-cyan-cyclopentan (S.-L., *C. r.* 182, 791; *A. ch.* [10] 8, 29).

[d-Camphersäure]-β-chlorid-α-nitril, α-Camphernitrilsäure-chlorid $C_{10}H_{14}ONCl$ = $H_2C·C(CH_3)(COCl)$ / $H_2C——CH(CN)$ >$C(CH_3)_2$ (E I 331). *B.* Aus α-Camphernitrilsäure und Phosphorpentachlorid in Octan unter Kühlung (BREDT, IWANOFF, *B.* 58, 59). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von [d-Camphersäure]-imid mit Phosphorpentachlorid in Ligroin auf 110° (B., I., *B.* 58, 58). — F: 92° (B., I.), 93—95° (SALMON-LEGAGNEUR, *A. ch.* [10] 7, 402). Kp_{13}: 146—148°; Kp_{24}: 158° (B., I.); Kp_{15}: 152—154° (S.-L.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 95—125° 3-Chlor-[d-camphersäure]-β-chlorid-α-nitril und andere Produkte (B., I.). Gibt beim Aufbewahren mit 10%iger Natronlauge oder Sodalösung in der Kälte oder beim Zersetzen mit Eisessig [d-Camphersäure]-α-nitril (B., I.). Liefert bei der Kondensation mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-5-cyan-cyclopentan (?) (S. 422) (S.-L., *C. r.* 182, 791; *A. ch.* [10] 8, 32).

[d-Camphersäure]-α-amid-β-nitril, β-Camphernitrilsäure-amid $C_{10}H_{16}ON_2$ = $H_2C—C(CH_3)(CN)$ / $H_2C·CH(CO·NH_2)$ >$C(CH_3)_2$ (H 758). Liefert beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad das β-Ketimid des [d-Camphersäure]-imids (Syst. Nr. 3202) (EGLI, *Helv.* 12, 273).

[d-Camphersäure]-β-amid-α-nitril, α-Camphernitrilsäure-amid $C_{10}H_{16}ON_2$ = $H_2C·C(CH_3)(CO·NH_2)$ / $H_2C——CH(CN)$ >$C(CH_3)_2$ (H 758; E I 331). *B.* Aus α-Camphernitrilsäure-chlorid durch Einw. von Ammoniak-Gas in Äther oder durch Eintragen der Lösung in Ligroin in konzentriertes wäßriges Ammoniak unter Kühlung (BREDT, IWANOFF, *B.* 58, 59, 60). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 89—90°; schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Xylol oder Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum bei 129—130°; beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen wird die Schmelze gegen 200° wieder fest und schmilzt erneut bei 248° (wasserhaltige Substanz) bzw. bei 265° (wasserfreie Substanz) (B., I.). — Liefert beim Behandeln mit alkoholischer oder methylalkoholischer Kalilauge das α-Ketimid des [d-Camphersäure]-imids (Syst. Nr. 3202) (EGLI *Helv.* 12, 272; vgl. TIEMANN, *B.* 33 [1900], 2964).

Substitutionsprodukte der d-Camphersäure.

3-Chlor-[d-camphersäure]-α-nitril, „Chlorcamphernitrilsäure" $C_{10}H_{14}O_2NCl$ = $H_2C·C(CH_3)(CO_2H)$ / $H_2C——CCl(CN)$ >$C(CH_3)_2$ (E I 332). Erhitzt man fein gepulverte Chlorcamphernitrilsäure unter Rühren auf 180°, so erfolgt unter starker Wärmeentwicklung und Abspaltung von Chlorwasserstoff Umwandlung in Camphansäurenitril (Syst. Nr. 2619; vgl. E I 18, 487) (BREDT, *B.* 58, 62). Bei längerer Einw. von Alkalilauge (E I 332) wird Blausäure abgespalten, die als Berlinerblau nachgewiesen werden kann (B., IWANOFF, *B.* 58, 61).

3-Chlor-[d-camphersäure]-β-chlorid-α-nitril, „Chlorcamphernitrilsäurechlorid" $C_{10}H_{13}ONCl_2$ = $H_2C·C(CH_3)(COCl)$ / $H_2C——CCl(CN)$ >$C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Camphersäure]-β-chlorid-

α-nitril mit Phosphorpentachlorid auf 95—125° (BREDT, IWANOFF, *B.* 58, 60). — Kp_{14}: 152° bis 153°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure 3-Chlor-[d-camphersäure]-imid (Syst. Nr. 3202). Verhält sich gegen Alkalilauge wie die vorangehende Verbindung.

1¹-Brom-d-camphersäure, β-Brom-d-camphersäure, ω-Brom-d-camphersäure $C_{10}H_{15}O_4Br = \frac{H_2C\cdot C(CH_2Br)(CO_2H)}{H_2C\text{———}CH(CO_2H)} > C(CH_3)_2$ (H 760 als 5 oder 1¹-Brom-d-camphersäure beschrieben). Zur Konstitution vgl. WEDEKIND, SCHENK, STÜSSER, *B.* 56, 642; LIPP, LAUSBERG, *A.* 436, 279. — *B.* Neben anderen Produkten bei 48-stdg. Kochen von linksdrehendem 2.10-Dibrom-camphan (E II 5, 66) mit Salpetersäure (D: 1,4) (L., L., *A.* 436, 283). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). Zersetzt sich bei 208—210° (korr.) (L., L.).

b) ***Linksdrehende cis-1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), l-Camphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = \frac{H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)}{H_2C\text{——}CH(CO_2H)} > C(CH_3)_2$ (H 760; E I 332). F: 187,5° (ROSS, SOMERVILLE, *Soc.* 1926, 2774). $[\alpha]_D^{16}$: —48,1° (absol. Alkohol; c = 8). Schmelzdiagramm des Systems mit d-Camphersäure s. u. bei dl-Camphersäure.

[l-Camphersäure]-α-methylester, [l-Camphersäure]-o-methylester $C_{11}H_{18}O_4 = \frac{H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)}{H_2C\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)} > C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von l-Camphersäure in Methanol (ROSS, SOMERVILLE, *Soc.* 1926, 2774). Durch Einw. von Natriummethylat-Lösung auf [l-Camphersäure]-anhydrid (R., S., *Soc.* 1926, 2774). — Krystalle (aus Petroläther). F: 73,5° bzw. 74,4°. $[\alpha]_D^{15}$: —53,0° (absol. Alkohol; c = 10). Schmelzdiagramm des binären Systems mit [d-Camphersäure]-α-methylester: R., S., *Soc.* 1926, 2777, 2783.

c) ***Inakt. cis-1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), dl-Camphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = \frac{H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)}{H_2C\text{——}CH(CO_2H)} > C(CH_3)_2$ (H 760; E I 332). *B.* Durch Oxydation von bei 169° schmelzender inaktiver Isoborneol-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 1054) mit Salpetersäure (D: 1,27) auf dem Wasserbad (BREDT, *J. pr.* [2] 104, 6, 22). — F: 202—203° (B.). Schmelzdiagramm des binären Systems d-Camphersäure + dl-Camphersäure (Eutektikum bei 186,4° und 85,4% d-Camphersäure): ROSS, SOMERVILLE, *Soc.* 1926, 2777); analoge Eutektika weist auch das Schmelzdiagramm des Systems d-Camphersäure + l-Camphersäure auf, in dem ein der dl-Camphersäure entsprechendes Maximum bei ca. 199,5° auftritt (R., S., *Soc.* 1926, 2777, 2778, 2781). Adsorption aus wäßr. Lösung durch Tierkohle: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* 130, 71; Ж. 60, 109.

dl-Camphersäure-α-methylester, dl-Camphersäure-o-methylester $C_{11}H_{18}O_4 = \frac{H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)}{H_2C\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)} > C(CH_3)_2$. Vgl. darüber ROSS, SOMERVILLE, *Soc.* 1926, 2776, 2777, 2783.

1¹-Brom-dl-camphersäure $C_{10}H_{15}O_4Br = \frac{H_2C\cdot C(CH_2Br)(CO_2H)}{H_2C\text{——}CH(CO_2H)} > C(CH_3)_2$. *B.* Aus inakt. 2.10-Dibrom-camphan (E II 5, 66) oder aus 1¹-Brom-dl-campher (E II 7, 105) bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) (LIPP, LAUSBERG, *A.* 436, 285, 286). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 210—211° (Zers.).

12. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.4), Methylapofenchocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = \frac{H_2C\cdot C(CH_3)_2}{HO_2C\cdot HC\text{——}CH_2} > C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben Nitro-β-methyl-camphenilan bei längerem Erhitzen von β-Methyl-camphenilan (E II 5, 62) mit verd. Salpetersäure im Rohr auf 130—144° (NAMETKIN, BRJUSSOWA, *A.* 459, 164, 166; Ж. 60, 265). — Prismen (aus Wasser). F: 187—188°.

13. ***1.1.4-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4), Isofenchocamphersäure, Fenchocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = \frac{(CH_3)_2C\cdot CH_2}{HO_2C\cdot HC\cdot CH_2} > C(CH_3)\cdot CO_2H$. Inaktive Form, dl-cis-Isofenchocamphersäure, dl-cis-Fenchocamphersäure (H 764; E I 336). *B.* Aus Methylisofenchen (E II 5, 112) bei der Ozonspaltung in Eisessig und Oxydation der öligen 1.1.4-Trimethyl-4-acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung (KOMPPA, *A.* 472, 183). — Adsorption aus wäßr. Lösung durch Tierkohle: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* 130, 71; Ж. 60, 111.

14. ***1.1.2 - Trimethyl - cyclopentan - dicarbonsäure - (3.5), Isocampho - camphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot CH(CO_2H)\\ CH_3\cdot HC\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}\!\!>\!CH_2$ (E I 339). *B.* Durch Reduktion von inaktiver oder linksdrehender 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(3.5) mit Natrium und Isoamylalkohol (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* **1927**, 80, 85). — F: 182—183°. In kleinen Mengen unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äthylacetat.

15. ***1.1 - Dimethyl - cyclobutan - carbonsäure - (2) - [α - propionsäure] - (4), Pinocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $HO_2C\cdot HC{<}^{C(CH_3)_2}_{CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) ***Opt.-akt. Pinocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $HO_2C\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von linksdrehendem δ-Pinen (E II 5, 101) mit Permanganat-Lösung (RUZICKA, PONTALTI, *Helv.* 7, 495). Neben geringeren Mengen linksdrehender Pinonsäure bei der Oxydation von linksdrehendem Pinocamphon (E II 7, 89) mit Permanganat-Lösung unterhalb 15° (GILDEMEISTER, KÖHLER, Festschrift f. O. Wallach [Göttingen 1909], S. 436; R., P., *Helv.* 7, 495 Anm. 3). — Krystalle (aus Wasser). F: 192—193° (G., K.), 192° (R., P.). Unlöslich in heißem Petroläther (G., K.).

b) ***dl-Pinocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $HO_2C\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 764). *B.* Durch Oxydation von inakt. δ-Pinen mit Permanganat in Wasser (RUZICKA, PONTALTI, *Helv.* 7, 494). — F: 185°.

Monoamid $C_{10}H_{17}O_3N$ = $H_2N\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Isonitrosoverbanon (E II 7, 553) oder Pinocamphersäureimid (Syst. Nr. 3202) mit Natronlauge (WIENHAUS, SCHUMM, *A.* **439**, 25, 44). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 120° (Zers.) bei schnellem Erhitzen. Leicht löslich in verd. Natronlauge und Sodalösung. — Ist gegen siedende alkoholische Kalilauge beständig. Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid in Pinocamphersäureimid über.

16. ***Dicarbonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ ***aus Cedren.*** Der Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4$ einer von Cedren abstammenden Dicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$ ist bei Norcedrendicarbonsäure-dimethylester (S. 570) abgehandelt.

7. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{18}O_4$.

1. ***Cycloheptan - diessigsäure - (1.1)*** $C_{11}H_{18}O_4$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Cycloheptan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imid (Syst. Nr. 3369) mit 85%iger Schwefelsäure (DAY, KON, STEVENSON, *Soc.* **117**, 644). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156° bis 157° (D., K., ST.). Sehr schwer löslich in Wasser und Benzol (D., K., ST.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $2,78\times10^{-4}$; der 2. Stufe k_2 bei 25°: $1,09\times10^{-7}$ (aus potentiometrischen Messungen berechnet) (GANE, INGOLD, *Soc.* **1928**, 2268); der ersten Stufe k_1 bei 25°: $3,95\times10^{-4}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet) (SPIERS, THORPE, *Soc.* **127**, 544). — Das Calciumsalz liefert bei der trockenen Destillation im Stickstoffstrom Methylencycloheptan (?), Δ^1-Cycloheptenyl-aceton, Aceton und eine Verbindung vom Kp_{11}: 196—198° (KON, *Soc.* **119**, 827). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentabromid und nachfolgenden Bromieren und Aufkochen mit Alkohol je nach der angewandten Brommenge α-Brom-cycloheptan-diessigsäure-(1.1)-α'-äthylester oder α.α'-Dibrom-cycloheptan-diessigsäure-(1.1)-diäthylester als Hauptprodukt (BAKER, INGOLD, *Soc.* **123**, 125, 129). Bei der Einw. von siedendem Acetylchorid entsteht Cycloheptan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid (D., K., ST., *Soc.* **117**, 645). — $Ag_2C_{11}H_{16}O_4$. Sehr schwer löslich (D., K., ST.).

Cycloheptan-[essigsäure-(1)-äthylester]-bromessigsäure-(1), α-Brom-cycloheptan-diessigsäure-(1.1)-α'-äthylester $C_{13}H_{21}O_4Br$ = $C_7H_{12}(CHBr\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In ca. 60%iger Ausbeute beim Erhitzen von Cycloheptan-diessigsäure-(1.1) mit überschüssigem Phosphorpentabromid, Behandeln des Reaktionsprodukts mit 1,1 Mol Brom unter Erhitzen und Bestrahlen mit Sonnenlicht und nachfolgenden Aufkochen mit Alkohol (BAKER, INGOLD, *Soc.* **123**, 125, 130). — Nadeln (aus Ligroin). F: 84—85°. — Liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge 1.1-Hexamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) und β.β-Hexamethylen-butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. Nr. 2619); beim Kochen mit Sodalösung erhält man die letztgenannte Verbindung als einziges Reaktionsprodukt.

Cycloheptan-bis-bromessigsäure-(1.1)-diäthylester, α.α'-Dibrom-cycloheptan-diessigsäure-(1.1)-diäthylester $C_{15}H_{24}O_4Br_2$ = $C_7H_{12}(CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von Cycloheptan-diessigsäure-(1.1) mit überschüssigem Phosphorpentabromid, Behandeln des Reaktionsprodukts mit 2,2 Mol Brom unter Erhitzen und

Bestrahlung mit Sonnenlicht und nachfolgenden Aufkochen mit Alkohol (BAKER, INGOLD, *Soc.* **123**, 125, 130). — Nicht rein erhalten. — Zerfällt bei der Destillation unter vermindertem Druck in α-Brom-β.β-hexamethylen-butyrolacton-γ-carbonsäure-äthylester und Äthylbromid (B., I.). Gibt beim Kochen mit 64%iger Kalilauge das Hydrat der α-Oxo-cycloheptan-diessigsäure-(1.1) (Syst. Nr. 1331a), wenig 1.1-Hexamethylen-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. Nr. 1133) und ein nicht näher untersuchtes lactonartiges Produkt (B., *Soc.* **127**, 1681). Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge 2-Methoxy-1.1-hexamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (B.).

2. ***3-Cyclohexyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), [β-Cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, Hexahydro-β-phenäthylmalonsäure*** $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit 50%iger Kalilauge (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — F: 129—130°.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Cyclohexyl-äthylbromid und Natriummalonester in Alkohol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — Kp_3: 139,8—140,2°. D_4^{25}: 0,9956. n_D^{25}: 1,4476.

3. ***2-Cyclohexyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), β-Cyclohexyl-glutarsäure*** $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Neben geringeren Mengen β-Cyclohexyl-acrylsäure bei der Einw. von Malonsäure auf Hexahydrobenzaldehyd in Gegenwart von etwas Diäthylamin, zuletzt bei Siedetemperatur (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 56). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol), Schuppen (aus Salzsäure). F: 153—154°. Schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt ein flüssiges Anhydrid, das bei Eiskühlung erstarrt. — $Ag_2C_{11}H_{16}O_4$.

Dimethylester $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. Kp_{17}: 106—108° (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 56).

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Kp_{17}: 118—120° (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 56).

Dichlorid $C_{11}H_{16}O_2Cl_2 = C_6H_{11}\cdot CH(CH_2\cdot COCl)_2$. Kp_{12}: 159—160° (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 56).

Diamid $C_{11}H_{20}O_2N_2 = C_6H_{11}\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. F: 190° (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 56).

4. ***Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[γ-buttersäure]-(2), γ-[2-Carboxy-cyclohexyl]-buttersäure*** $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \qquad\qquad | \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) ***cis-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[γ-buttersäure]-(2)*** $C_{11}H_{18}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_{10}\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Hydrierung von γ-[2-Carboxy-phenyl]-buttersäure in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig unter gewöhnlichem Druck bei 18° oder besser in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig + konz. Salzsäure bei 50° und 2—3 Atm. Druck (HÜCKEL, GOTH, *B.* **57**, 1289; H., *A.* **441**, 38). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 92—94° (H., G.; H.). Gibt mit der trans-Form Schmelzpunktsdepression. — Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° in die trans-Form über (H.).

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_{10}\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen der Säure mit alkoh. Schwefelsäure (HÜCKEL, *A.* **441**, 38). — Kp_{18}: 185°. $D_4^{20,8}$: 1,0175. $n_D^{19,7}$: 1,4569. — Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad trans-Dekalon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester.

b) ***trans-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[γ-buttersäure]-(2)*** $C_{11}H_{18}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_{10}\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen der cis-Form mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° (HÜCKEL, *A.* **441**, 39). Beim Erhitzen von trans-Dekalon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester mit einer Lösung von Natrium in Cyclohexanol (H., *A.* **441**, 41). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 92—94°. Gibt mit der cis-Form Schmelzpunktsdepression.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_{10}\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{21}: 188° (HÜCKEL, *A.* **441**, 39). D_4^{20}: 1,0118. $n_D^{19,7}$: 1,4554. — Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad trans-Dekalon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester.

5. ***Cyclohexan-essigsäure-(1)-[β-propionsäure]-(1)*** $C_{11}H_{18}O_4 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CO_2H \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von Cyclohexan-[cyclohexanol-(3')]-spiran-(1.1') mit siedender konzentrierter Salpetersäure (NORRIS, *Soc.* **1926**, 250). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 142,5°. — Calciumsalz. Die Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigender Temperatur zu und fällt kurz vor dem Siedepunkt plötzlich ab.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{14}: 179—183° (NORRIS, *Soc.* **1926**, 250).

6. ***Cyclohexan-essigsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2)*** $C_{11}H_{18}O_4$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) ***cis-Cyclohexan-essigsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2)*** $C_{11}H_{18}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Hydrierung von o-Phenylen-essigsäure-β-propionsäure in Gegenwart von kolloidem Platin in salzsaurer Lösung bei 50° und 3 Atm. Druck (SKITA, *B.* **57**, 1980) oder in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig oder Wasser bei 18° (HELFER, *Helv.* **6**, 795; HÜCKEL, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1923**, 50; *C.* **1923** III, 767; *A.* **441**, 12). Ein Gemisch der beiden Stereoisomeren entsteht bei der Hydrierung von o-Phenylen-essigsäure-β-propionsäure in Gegenwart von Platinschwarz (aus dem Oxyd) in Alkohol bei 50° und 2—3 Atm. Druck (HIERS, ADAMS, *B.* **59**, 163, 169). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 106—107° (HE.), 107° (SK.), 109—110° (HÜ.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, löslich in Benzol, schwer löslich in Wasser (HÜ., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1923**, 51). — Läßt sich durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° nicht in die trans-Säure umlagern (HÜCKEL, GOTH, *B.* **58**, 449). Liefert bei der Destillation mit Acetanhydrid cis-β-Dekalon (E II 7, 86) (HÜ., *A.* **441**, 14). — Silbersalz, Kupfersalz und Bleisalz sind in Wasser sehr schwer löslich, lösen sich aber in Essigsäure (HÜ., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1923**, 51).

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{10}(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{760}: 315—320°; Kp_{20}: 183° (HÜCKEL, *A.* **441**, 14); Kp_{15}: 191—192° (HELFER, *Helv.* **6**, 796).

Dihydrazid $C_{11}H_{22}O_2N_4 = C_6H_{10}(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des Diäthylesters mit Hydrazinhydrat auf 125—130° (HELFER, *Helv.* **6**, 796). — Krystalle. F: 176°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung und Fehlingsche Losung erst in der Wärme.

Diazid $C_{11}H_{16}O_2N_6 = C_6H_{10}(CH_2\cdot CO\cdot N_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus dem Dihydrazid beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure unter Kühlung (HELFER, *Helv.* **6**, 797). — Explodiert bei Wasserbadtemperatur.

b) ***trans-Cyclohexan-essigsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2)*** $C_{11}H_{18}O_4$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Hydrierung von o-Phenylen-essigsäure-β-propionsäure-diäthylester in Gegenwart von Platinmohr unter 2—2½ Atm. Druck und Verseifen des entstandenen Diäthylesters mit Alkalilauge (EISENLOHR, POLENSKE, *B.* **57**, 1642, 1643; vgl. HÜCKEL, GOTH, *B.* **58**, 448). In geringer Menge beim Erhitzen von trans-Dekalon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester mit einer Lösung von Natrium in Cyclohexanol im Rohr auf 190—200° (HÜCKEL, GOTH, *B.* **58**, 450). — Krystalle (aus Wasser). F: 115—116° (H., G.), 116° (EI., P.). — Bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° größtenteils unverändert (H., G.).

Eine von EISENLOHR, POLENSKE (*B.* **57**, 1643) als trans-Cyclohexan-essigsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2) angesehene Verbindung vom Schmelzpunkt 145° konnten HÜCKEL, GOTH (*B.* **58**, 448) nicht wieder erhalten.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{10}(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{24}: 199° (EISENLOHR, POLENSKE, *B.* **57**, 1643), 194° (HÜCKEL, GOTH, *B.* **58**, 450). D_4^{16}: 1,0209; $n_D^{15,4}$: 1,4611 (H., G.). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad trans-Dekalon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester (H., G.).

7. ***Cyclohexan-essigsäure-(1)-[α-propionsäure]-(1), α-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)*** $C_{11}H_{18}O_4 = H_2C{<}{\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}}{>}C{<}{\begin{matrix} CH(CH_3)\cdot CO_2H \\ CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}}$. *B.* Beim Behandeln von α-Methyl-α.α'-dicyan-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-methylimid (Syst. Nr. 3369) mit Schwefelsäure (KON, THORPE, *Soc.* **121**, 1801). — Prismen (aus verd. Alkohol oder Benzol + Benzin). F: 144—145°. Löslich in Benzol.

8. ***3-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)*** $C_{11}H_{18}O_4$ = $H_2C{<}{\begin{matrix} CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ CH_2 — CH_2 \end{matrix}}{>}C(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (E I 340). *B.* Durch Hydrolyse von 3-Methyl-α-cyan-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-imid (Syst. Nr. 3367) mit konz. Schwefelsäure (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2152—2153).

9. ***4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)*** $C_{11}H_{18}O_4$ = $CH_3\cdot HC{<}{\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}}{>}C(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (E I 340). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2153).

10. ***Cyclopentan-essigsäure-(1)-[α-buttersäure]-(1), α-Äthyl-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)*** $C_{11}H_{18}O_4$ = $H_2C\cdot CH_2$, $H_2C\cdot CH_2$ >C< $CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$, $CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von α-Äthyl-α-Δ^1-cyclopentenyl-aceton (E II 7, 83) mit Natriummalonester und nachfolgende Oxydation mit Natriumhypobromit (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1544). — $Ag_2C_{11}H_{16}O_4$.

11. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3), Homocamphersäure*** $C_{11}H_{18}O_4$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$, H_2C——CH_2 >$C(CH_3)\cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form (H 765). *B.* Beim Kochen von Isonitrosohomocampher (E II 7, 560) mit Acetylchlorid und nachfolgenden Verseifen mit 40%iger Kalilauge (LAPWORTH, ROYLE, *Soc.* **117**, 749).

Höherschmelzender Monoäthylester, Homocamphersäure-β-äthylester $C_{13}H_{22}O_4$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$, H_2C——CH_2 >$C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 766). F: 80,5—81° (PALFRAY, *A. ch.* [9] **20**, 342).

Niedrigerschmelzender Monoäthylester, Homocamphersäure-α-äthylester $C_{13}H_{22}O_4$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$, H_2C——CH_2 >$C(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 766). Krystalle (aus Benzol). F: 56—56,5° (PALFRAY, *A. ch.* [9] **20**, 329 Anm. 3). $[\alpha]_D^{17}$: +55,8° (absol. Alkohol; c = 4).

Homocamphersäure-diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 766). *B.* Durch Erwärmen von Homocamphersäure-α-äthylester mit Thionylchlorid und mit absol. Alkohol (PALFRAY, *A. ch.* [9] **20**, 330). Zur Bildung durch Erhitzen von Camphocarbonsäure-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung (H 766, Z. 2 v. o.) vgl. RUZICKA, *Helv.* **3**, 753. — Kp_{120}: 205—210°; Kp_{17}: 175° (PALFRAY, *A. ch.* [9] **20**, 330, 330 Anm.); Kp_{12}: 170—172° (R.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol, zuletzt bei 150—160°, 1.2.2-Trimethyl-1-oxymethyl-3-[β-oxy-äthyl]-cyclopentan und 1.2.2-Trimethyl-3-[β-oxy-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) und deren Äthylester (P., *C. r.* **174**, 1236; *A. ch.* [9] **20**, 333, 340). Geht beim Kochen mit Natrium in Xylol wieder in Camphocarbonsäure-äthylester über (R.).

Homocamphersäure-β-phenylester $C_{17}H_{22}O_4$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$, H_2C——CH_2 >$C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Homocamphersäure-α-äthylester-β-phenylester mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (PALFRAY, *A. ch.* [9] **20**, 345). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152° bis 153°. $[\alpha]_D^{18}$: +24,8° (absol. Alkohol; c = 2,7). Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in siedendem Alkohol. — Wird durch Natrium und Alkohol bei 150° teils zu (nicht einheitlicher) 1.2.2-Trimethyl-1-oxymethyl-cyclopentan-essigsäure-(3) reduziert, teils zu Homocamphersäure verseift.

Homocamphersäure-α-äthylester-β-phenylester $C_{19}H_{26}O_4$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$, H_2C——CH_2 >$C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Homocamphersäure-α-äthylester mit Thionylchlorid und Erwärmen des erhaltenen Chlorids mit Natriumphenolat in Benzol auf dem Wasserbad (PALFRAY, *C. r.* **174**, 1235; *A. ch.* [9] **20**, 331). — Blättchen (aus Alkohol). F: 51—51,5°. Kp_{12}: 226° (korr.). $[\alpha]_D^{19}$: +27,6° (absol. Alkohol; c = 10). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Natrium und Alkohol bis auf 150° 1.2.2-Trimethyl-1-oxymethyl-3-[β-oxy-äthyl]-cyclopentan und 1.2.2-Trimethyl-3-[β-oxy-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) (P., *C. r.* **174**, 1236; *A. ch.* [9] **20**, 337).

Homocamphersäure-α-nitril, Cyancampholsäure $C_{11}H_{17}O_2N$ = $NC\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$, H_2C——CH_2 >$C(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 767). Die Angaben von MINGUIN (*A. ch.* [6] **30**, 522; [7] **2**, 394; H 767) über Bildung bei kurzem Erwärmen von 3-Cyan-campher mit alkoh. Kalilauge ließen sich nicht bestätigen (PALFRAY, *A. ch.* [9] **20**, 318).

Homocamphersäure-β-methylester-α-nitril, Cyancampholsäure-methylester $C_{12}H_{19}O_2N$ = $NC\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$, H_2C——CH_2 >$C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 767). Bei der Einw. von 2 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Bromwasserstoffsäure erhält man neben Benzoylcampholsäure-methylester (vgl. HALLER, WEIMANN, *C. r.* **144** [1907], 299) ein Ketimid-hydrobromid (F: ca. 180°), das beim Umkrystallisieren aus Alkohol in linksdrehendes 1.1.2-Trimethyl-2-benzoyl-5-phenacyl-cyclopentan (E II 7, 750) übergeht (HALLER, SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* **180**, 884). Bei der analogen Umsetzung mit 4 Mol Phenylmagnesiumbromid erhält man Benzoylcampholsäure-methylester, 1.1.2-Trimethyl-5-cyanmethyl-2-benzoyl-cyclopentan und geringe Mengen einer Verbindung $C_{17}H_{23}ON$ (Blättchen aus Äther + Ligroin; F: 195—197°) (H., S.-L.).

Homocamphersäure-β-äthylester-α-nitril, Cyancampholsäure-äthylester $C_{13}H_{21}O_2N$ = $NC\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 >$C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 767). *B.* Durch Umsetzung von Cyancampholsäure-chlorid mit absol. Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (PALFRAY, *A. ch.* [9] **20**, 318). — Kp_{13}: 169°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei 150—160° 1.2.2-Trimethyl-1-oxymethyl-3-[β-amino-äthyl]-cyclopentan (Syst. Nr. 1823).

Homocamphersäure-β-o-tolylester-α-nitril, Cyancampholsäure-o-tolylester $C_{18}H_{23}O_2N$ = $NC\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 >$C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Cyan-campher mit o-Kresol und etwas Natrium im Rohr auf 200—220° (PALFRAY, *C. r.* **172**, 981; *A. ch.* [9] **20**, 313). Aus Cyancampholsäurechlorid und o-Kresol-natrium in Benzol oder Xylol (P., *A. ch.* [9] **20**, 317). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 44—45°. Kp_{14}: 247° (korr.). $[\alpha]_D^{21}$: +21,6° (absol. Alkohol; c = 9). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Homocamphersäure-β-m-tolylester-α-nitril, Cyancampholsäure-m-tolylester $C_{18}H_{23}O_2N$ = $NC\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 >$C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Cyan-campher mit m-Kresol und etwas Natrium im Rohr auf 200—220° (PALFRAY, *C. r.* **172**, 981; *A. ch.* [9] **20**, 314). — Krystalle (aus Äther). F: 104—105°. Kp_{18}: 248—249°. $[\alpha]_D^{21}$: +26,2° (absol. Alkohol; c = 10), +26,1° (Benzol; c = 10,5).

Homocamphersäure-β-p-tolylester-α-nitril, Cyancampholsäure-p-tolylester $C_{18}H_{23}O_2N$ = $NC\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 >$C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PALFRAY, *C. r.* **172**, 981; *A. ch.* [9] **20**, 315). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 119° bis 120°. Kp_{20}: 254° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +17,5° (Benzol; c = 5,7). Sehr schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Benzol. Gibt mit 20%iger Natronlauge ein schwer lösliches Natriumsalz.

Homocamphersäure-β-chlorid-α-nitril, Cyancampholsäure-chlorid $C_{11}H_{16}ONCl$ = $NC\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 >$C(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus Cyancampholsäure und Thionylchlorid (PALFRAY, *A. ch.* [9] **20**, 317). — Ist nicht näher beschrieben.

Homocamphersäure-β-amid-α-nitril, Cyancampholsäure-amid $C_{11}H_{18}ON_2$ = $NC\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 >$C(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Eintragen von Cyancampholsäure-chlorid in konz. Ammoniak unter Rühren (PALFRAY, *A. ch.* [9] **20**, 326). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 174,5—175,5°. $[\alpha]_D^{16}$: 85,6° (absol. Alkohol; c = 1). Leicht löslich in heißem absolutem Alkohol, schwer in Äther.

12. ***1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2) (?)***, Campholcarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ = $H_2C\cdot C(CO_2H)(CH_2\cdot CO_2H)$ / H_2C——$CH(CH_3)$ >$C(CH_3)_2$(?). Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *A.* **489** [1931], 198; BREDT-SAVELSBERG, *B.* **65** [1932], 5. — *B.* Beim Verschmelzen von Campher-carbonsäure-(4) mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser bei 230° bis 250° (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2297). — Krystalle (aus Xylol oder Wasser). F: 197° bis 198° (H., PF.). — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid das entsprechende Anhydrid (Syst. Nr. 2476) (H., PF.).

13. ***1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), 3-Methylcamphersäure*** $C_{11}H_{18}O_4$ = $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)$ / $H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)$ >$C(CH_3)_2$ (E I 340). *B.* Duich Oxydation von in Benzol gelöstem 4-Methyl-bornylen (E II 5, 112, 762) mit 1%iger Kaliumpermanganat-Lösung (BRJUSSOWA, Ж. **59**, 657; *C.* **1928** I, 1030). — Umwandlung in das Anhydrid erfolgt auch beim Erhitzen mit Brom und rotem Phosphor (NAMETKIN, BR., *A.* **459**, 164; Ж. **60**, 265).

14. ***1.1-Dimethyl-cyclobutan-essigsäure-(2)-[α-propionsäure]-(4), Homopinocamphersäure*** $C_{11}H_{18}O_4$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot HC<^{C(CH_3)_2}_{CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 1.1-Dimethyl-4-[β-oxo-isopropyl]-cyclobutan-essigsäure-(2) („Homopinocampheraldehydsäure") mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung (RUZICKA, TREBLER, *Helv.* **4**, 674). — Glasige Masse; beginnt bei langem Aufbewahren zu krystallisieren. — Das beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 150—160° entstehende, nicht näher beschriebene Anhydrid gibt bei

15-stdg. Erhitzen auf 160° und nachfolgendem Destillieren unter vermindertem Druck sehr geringe Mengen dl-Pinocamphon (E II 7, 89).

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C_4H_4(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Homopinocamphersäure und Äthyljodid in siedendem Äther (RUZICKA, TREBLER, *Helv.* 4, 675). — Flüssigkeit. Kp_1: 130°; $Kp_{0,2}$: 120°. — Reagiert nicht mit Brom in Schwefelkohlenstoff. Liefert beim Erhitzen mit 1 Atom-Gew. Natrium in Xylol und mehrstündigen Kochen des entstandenen Pinocamphoncarbonsäure-esters mit 15%iger Salzsäure geringe Mengen dl-Pinocamphon. [AMMERLAHN]

8. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{20}O_4$.

1. ***4-Cyclohexyl-butan-dicarbonsäure-(1.1), [γ-Cyclohexyl-propyl]-malonsäure*** $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit 50%iger Kalilauge (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — F: 88—89°. — Geht bei ca. 115° in δ-Cyclohexyl-n-valeriansäure über.

Diäthylester $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Cyclohexyl-propylbromid mit Natriummalonester in Alkohol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — Kp_4: 153,5—154°. D_4^{25}: 0,9870. n_D^{25}: 1,4489.

2. ***1-Cyclohexyl-butan-dicarbonsäure-(2.2), Äthyl-hexahydrobenzylmalonsäure*** $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Krystalle (aus Benzol oder Aceton). F: 127,5—130°. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt α-Hexahydrobenzyl-buttersäure.

Diäthylester $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Natriumhexahydrobenzylmalonester mit Äthylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — $Kp_{4,5}$: 143—145°. D_4^{20}: 1,0104. n_D^{20}: 1,4542.

3. ***Cyclohexan-essigsäure-(1)-[α-buttersäure]-(1), α-Äthyl-cyclohexandiessigsäure-(1.1)*** $C_{12}H_{20}O_4 = H_2C{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}C{<}{CH(C_2H_5) \cdot CO_2H \atop CH_2 \cdot CO_2H}$. *B.* Durch Hydrolyse von α-Äthyl-α.α'-dicyan-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-imid oder -äthylimid mit Schwefelsäure (KON, THORPE, *Soc.* 121, 1802). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 187°. Unlöslich in Benzol.

4. ***5-Cyclopentyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1), [δ-Cyclopentyl-butyl]-malonsäure*** $C_{12}H_{20}O_4 = C_5H_9 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — Krystalle (aus Benzol). F: 121—124° (unkorr.). — Geht bei 160—180° in ε-Cyclopentyl-n-capronsäure über.

Diäthylester $C_{16}H_{28}O_4 = C_5H_9 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von δ-Cyclopentyl-butylbromid mit Natriummalonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — $Kp_{2,2}$: 154—160°. D_4^{20}: 0,9934. n_D^{20}: 1,4493.

5. ***1-Cyclopentyl-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Äthyl-[β-cyclopentyläthyl]-malonsäure*** $C_{12}H_{20}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — F: 141—143° (unkorr.). — Geht bei 160—180° in α-Äthyl-γ-cyclopentyl-buttersäure über.

Diäthylester $C_{16}H_{28}O_4 = C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von β-Cyclopentyl-äthylbromid mit Natrium-äthylmalonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — $Kp_{1,9}$: 126—129°. D_4^{20}: 0,9924. n_D^{20}: 1,4511.

6. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(3),*** Hydrocamperylessigsäure $C_{12}H_{20}O_4 = $ $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 {>} C(CH_3) \cdot CO_2H$; H_2C——CH_2 (H 768). Siedet unter 20 mm Druck bei 260—270° (LAPWORTH, ROYLE, *Soc.* 117, 746). — Liefert bei langsamer Destillation des Bleisalzes im Kohlendioxydstrom oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, mehrtägigen Aufbewahren bei Zimmertemperatur und nachfolgenden Destillieren unter 12—20 mm Druck Homocampher (E II 7, 112).

Monomethylester $C_{13}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2H$ (?). *B.* s. beim Dimethylester. — Nadeln. Kp_{19}: 202—212° (LAPWORTH, ROYLE, *Soc.* 117, 747).

Dimethylester $C_{14}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben geringen Mengen des Monomethylesters durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Hydrocamperylessigsäure in siedendem Äther (LAPWORTH, ROYLE, *Soc.* 117, 747). — Erstarrt bei

tiefer Temperatur krystallinisch. F: ca. 25°. Kp_{20}: 175°. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Natriummethylat auf ca. 100° einen bicyclischen Ketonsäureester, der mit Eisenchlorid eine rote Färbung gibt.

7. ***1-Cyclopropyl-heptan-dicarbonsäure-(2.2), n-Amyl-[cyclopropyl-methyl]-malonsäure*** $C_{12}H_{20}O_4$ = $\frac{H_2C}{H_2C}\rangle CH\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{16}H_{28}O_4 = C_3H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit n-Amylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — $Kp_{1,7}$: 122—125°. D_4^{20}: 0,9770. n_D^{20}: 1,4459. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen α-Cyclopropylmethyl-önanthsäure.

8. ***1-Methyl-1-n-hexyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_{12}H_{20}O_4$ = $CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot C(CH_3)\langle\frac{CH\cdot CO_2H}{CH\cdot CO_2H}$.

a) ***cis-1-Methyl-1-n-hexyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot C_3H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei kurzem Kochen von 1-Methyl-1-n-hexyl-2.3-dicyan-cyclopropan mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1829). Isolierung erfolgt durch Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid, Auflösen des entstandenen Anhydrids (Syst. Nr. 2476) in verd. Kalilauge und Ansäuern.— Nadeln (aus Benzol). F: 106—107° (Zers.).

b) ***trans-1-Methyl-1-n-hexyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_{12}H_{20}O_4$ = $CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot C_3H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen des Monoamids oder des Diamids mit wäßrig alkoholischer Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1829). — $AgC_{12}H_{19}O_4$.

Monoamid $C_{12}H_{21}O_3N = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot C_3H_2(CH_3)(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben dem Diamid und geringen Mengen cis-1-Methyl-1-n-hexyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) bei kurzem Kochen des Dinitrils mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1828). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206—207°. — Liefert bei weiterer Hydrolyse mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge die freie Säure.

Diamid $C_{12}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot C_3H_2(CH_3)(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 277° (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1828). — Liefert bei weiterer Hydrolyse mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge die freie Säure.

Dinitril, 1-Methyl-1-n-hexyl-2.3-dicyan-cyclopropan $C_{12}H_{18}N_2 = C_6H_{13}\cdot C(CH_3)\langle\frac{CH\cdot CN}{CH\cdot CN}$. Enthält wahrscheinlich geringe Mengen der cis-Form. — *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-1-n-hexyl-2.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(2) mit Wasser im Rohr auf 180° (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1828). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp_{17}: 205°. — Liefert bei kurzem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge das Monoamid und das Diamid der trans-1-Methyl-1-n-hexyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) und geringe Mengen cis-1-Methyl-1-n-hexyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3).

9. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{22}O_4$.

1. ***5-Cyclohexyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1), [δ-Cyclohexyl-butyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_{11}\cdot [CH_2]_4\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit 50%iger Kalilauge (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — F: 118—119°. — Geht bei ca. 145° in ε-Cyclohexyl-n-capronsäure über.

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11}\cdot [CH_2]_4\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von δ-Cyclohexyl-butylbromid mit Natriummalonester in Alkohol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — Kp_5: 169—170°. D_4^{25}: 0,9787. n_D^{25}: 1,4500.

2. ***1-Cyclohexyl-pentan-dicarbonsäure-(2.2), Propyl-hexahydrobenzyl-malonsäure*** $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Krystalle (aus Benzol oder Aceton). F: 145—147°. — Geht bei ca. 170° in α-Hexahydrobenzyl-n-valeriansäure über.

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Natrium-hexahydrobenzylmalonester mit Propylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Kp_8: 154—155°. D_4^{20}: 1,0062. n_D^{20}: 1,4529.

3. ***1-Cyclohexyl-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Äthyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, Äthyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{22}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 114—115°. — Geht bei ca. 140° in α-Äthyl-γ-cyclohexyl-buttersäure über.

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von β-Cyclohexyl-äthylbromid mit Natrium-äthylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Kp_2: 146—148°. D_4^{25}: 0,9907. n_D^{25}: 1,4502.

4. ***1.1.3-Trimethyl-3-äthyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(2.2)*** $C_{13}H_{22}O_4 =$ $H_2C<{CH_2—C(CH_3)_2 \atop CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)}>C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_4 = H_2C<{CH_2—C(CH_3)_2 \atop CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)}>C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. im Artikel 2.6-Dibrom-2.6-dimethyl-octan (E II **1**, 131).

5. ***1-Cyclopentyl-hexan-dicarbonsäure-(3.3), Propyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{22}O_4 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — F: 137—138° (unkorr.). — Geht bei 160—180° in Propyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_4 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von β-Cyclopentyl-äthylbromid mit Natrium-propylmalonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — $Kp_{1,7}$: 134—135°. D_4^{20}: 0,9873. n_D^{20}: 1,4510.

6. ***1-Cyclopropyl-octan-dicarbonsäure-(2.2), n-Hexyl-cyclopropylmethyl-malonsäure*** $C_{13}H_{22}O_4 = {H_2C \atop H_2C}>CH\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_4 = C_3H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit n-Hexylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1985). — $Kp_{2,9}$: 139—142°. D_4^{20}: 0,9685. n_D^{20}: 1,4470. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Hexyl-cyclopropylmethyl-essigsäure.

10. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{24}O_4$.

1. ***ε-[1-Carboxy-cycloheptyl]-n-capronsäure, α.α-Hexamethylen-korksäure*** $C_{14}H_{24}O_4 = {H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \atop H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}>C<{CO_2H \atop [CH_2]_5\cdot CO_2H}$. *B.* Neben Hexamethylenmalonsäure bei der Oxydation von 1.1-Hexamethylen-cyclooctanon-(2) (E II **7**, 120) mit Salpetersäure (D: 1,40) bei 100° (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **186**, 768). — Prismen (aus Benzol). F: 116°. Sehr schwer löslich in Salpetersäure. — $Ag_2C_{14}H_{22}O_4$.

2. ***6-Cyclohexyl-hexan-dicarbonsäure-(1.1), [ε-Cyclohexyl-n-amyl]-malonsäure*** $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{11}\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit 50%iger Kalilauge (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2390). — F: 111—112°. — Geht bei ca. 140° in ζ-Cyclohexyl-önanthsäure über.

Diäthylester $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11}\cdot [CH_2]_5\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von ε-Cyclohexyl-n-amylbromid mit Natriummalonester in Alkohol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2390). — Kp_6: 186—187°. D_4^{25}: 0,9717. n_D^{25}: 1,4509.

3. ***1-Cyclohexyl-hexan-dicarbonsäure-(1.1), n-Amyl-cyclohexyl-malonsäure*** $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{11}\cdot C(CO_2H)_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11}\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonester mit n-Amylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1477). — Kp_2: 121—125°. D_4^{25}: 0,9850. n_D^{25}: 1,4553. — Liefert beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts α-Cyclohexyl-önanthsäure.

4. ***1-Cyclohexyl-hexan-dicarbonsäure-(2.2), Butyl-hexahydrobenzyl-malonsäure*** $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1477). — Krystalle (aus Benzol oder Aceton). F: 132—134°. — Geht bei ca. 160° in α-Hexahydrobenzyl-n-capronsäure über.

Diäthylester $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-hexahydrobenzylmalonester mit Butylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1477). — $Kp_{4,5}$: 157—159°. D_4^{20}: 0,9910. n_D^{20}: 1,4548.

5. ***1-Cyclohexyl-hexan-dicarbonsäure-(3.3), Propyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, Propyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-malonsäure*** $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 132—133°. — Geht bei ca. 160° in Propyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von β-Cyclohexyl-äthylbromid mit Natrium-propylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Kp_6: 153—156°. D_4^{25}: 0,9813. n_D^{25}: 1,4518.

6. ***6-Cyclohexyl-hexan-dicarbonsäure-(3.3), Äthyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäure*** $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2H)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 143°. — Geht bei ca. 170° in Äthyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von γ-Cyclohexyl-propylbromid mit Natrium-äthylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Kp_4: 149—151°. D_4^{25}: 0,9797. n_D^{25}: 1,4528.

7. ***1-Cyclopentyl-heptan-dicarbonsäure-(3.3), Butyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-malonsäure*** $C_{14}H_{24}O_4 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — F: 139—140,5° (unkorr.). — Geht bei 160—180° in Butyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{18}H_{32}O_4 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Cyclopentyl-äthylbromid mit Natrium-butylmalonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — $Kp_{1,8}$: 136—140°. D_4^{20}: 0,9783. n_D^{20}: 1,4523.

8. ***1-Cyclopropyl-nonan-dicarbonsäure-(2.2), n-Heptyl-cyclopropylmethyl-malonsäure*** $C_{14}H_{24}O_4 = \begin{matrix}H_2C\\H_2C\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{18}H_{32}O_4 = C_3H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit n-Heptylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1985). — $Kp_{2,7}$: 146—149°. D_4^{20}: 0,9613. n_D^{20}: 1,4481. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Heptyl-cyclopropylmethyl-essigsäure.

11. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{26}O_4$.

1. ***8-Cyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(1.1), [ζ-Cyclohexyl-n-hexyl]-malonsäure*** $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_6\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit 50%iger Kalilauge (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — F: 114—115°. — Geht bei ca. 140° in η-Cyclohexyl-caprylsäure über.

Diäthylester $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_6\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von ζ-Cyclohexyl-n-hexylbromid mit Natriummalonester in Alkohol (HIERS, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2390). — Kp_4: 192—193°. D_4^{25}: 0,9647. n_D^{25}: 1,4522.

2. ***1-Cyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(1.1), n-Hexyl-cyclohexyl-malonsäure*** $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11}\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11}\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonester mit n-Hexylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1477). — Kp_2: 126—130°. D_4^{25}: 0,9755. n_D^{25}: 1,4559. — Liefert beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts α-Cyclohexyl-caprylsäure.

3. ***1-Cyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(2.2), n-Amyl-hexahydrobenzyl-malonsäure*** $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1477). — F: 132—135°. — Geht bei ca. 160° in α-Hexahydrobenzyl-önanthsäure über.

Diäthylester $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-hexahydrobenzylmalonester mit n-Amylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1477). — Kp_4: 159—160°. D_4^{20}: 0,9853. n_D^{20}: 1,4558.

4. ***1-Cyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(3.3), Butyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, Butyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-malonsäure*** $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 135—136°. — Geht bei ca. 160° in Butyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Cyclohexyl-äthylbromid mit Natrium-butylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Kp_4: 144—147°. D_4^{25}: 0,9714. n_D^{25}: 1,4531.

5. ***1-Cyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(4.4), Propyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäure*** $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 130°. — Geht bei ca. 155° in α-Propyl-δ-cyclohexyl-n-valeriansäure über.

Diäthylester $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von γ-Cyclohexyl-propylbromid mit Natrium-propylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Kp_4: 155—156°. D_4^{25}: 0,9743. n_D^{25}: 1,4531.

6. ***7-Cyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(3.3), Äthyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-malonsäure*** $C_{15}H_{26}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_4\cdot C(CO_2H)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 136°. — Geht bei ca. 160° in Äthyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_4\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von δ-Cyclohexyl-butylbromid mit Natrium-äthylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Kp_4: 165—167°. D_4^{25}: 0,9704. n_D^{25}: 1,4536.

7. ***1-Cyclopentyl-octan-dicarbonsäure-(1.1), n-Heptyl-cyclopentyl-malonsäure*** $C_{15}H_{26}O_4 = C_5H_9\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{19}H_{34}O_4 = C_5H_9\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclopentylmalonester mit n-Heptylbromid in Benzol (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — Kp_1: 143—146°. D_4^{20}: 0,9749. n_D^{20}: 1,4548. — Gibt beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen auf 160—180° α-Cyclopentyl-pelargonsäure.

8. ***1-Cyclopentyl-octan-dicarbonsäure-(3.3), n-Amyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-malonsäure*** $C_{15}H_{26}O_4 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — F: 124—127° (unkorr.). — Geht bei 160—180° in n-Amyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{19}H_{34}O_4 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Cyclopentyl-äthylbromid mit Natrium-n-amylmalonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — $Kp_{1,1}$: 148—150°. D_4^{20}: 0,9688. n_D^{20}: 1,4526.

9. ***1-Cyclopropyl-decan-dicarbonsäure-(2.2), n-Octyl-[cyclopropyl-methyl]-malonsäure*** $C_{15}H_{26}O_4 = \begin{matrix}H_2C\\ |\\ H_2C\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{19}H_{34}O_4 = C_3H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit n-Octylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1985). — $Kp_{2,3}$: 149—154°. D_4^{20}: 0,9559. n_D^{20}: 1,4491. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Octyl-cyclopropylmethyl-essigsäure.

12. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{28}O_4$.

1. ***1-Cyclohexyl-octan-dicarbonsäure-(1.1), n-Heptyl-cyclohexyl-malonsäure*** $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{11}\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_6H_{11}\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonester mit n-Heptylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1477). — Kp_2: 135—139°. D_4^{25}: 0,9685. n_D^{25}: 1,4562. — Liefert beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts α-Cyclohexyl-pelargonsäure.

2. ***1-Cyclohexyl-octan-dicarbonsäure-(2.2), n-Hexyl-hexahydrobenzyl-malonsäure*** $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-hexahydrobenzylmalonester mit n-Hexylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1477). — $Kp_{2,5}$: 160—163°. D_4^{20}: 0,9721. n_D^{20}: 1,4544. — Liefert beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts α-Hexahydrobenzyl-caprylsäure.

3. ***1-Cyclohexyl-octan-dicarbonsäure-(3.3), n-Amyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, n-Amyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-malonsäure*** $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 125° bis 126°. — Geht bei ca. 150° in n-Amyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Cyclohexyl-äthylbromid mit Natrium-n-amylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Kp_5: 174—176°. D_4^{25}: 0,9644. n_D^{25}: 1,4537.

4. ***1-Cyclohexyl-octan-dicarbonsäure-(4.4), Butyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäure*** $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 138°. — Geht bei ca. 165° in Butyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von γ-Cyclohexyl-propylbromid mit Natrium-butylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Kp_4: 160—161°. D_4^{25}: 0,9620. n_D^{25}: 1,4534.

5. ***1-Cyclohexyl-octan-dicarbonsäure-(5.5), Propyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-malonsäure*** $C_{16}H_{28}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_4\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 140°. — Geht bei ca. 165° in Propyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_4\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von δ-Cyclohexyl-butylbromid mit Natrium-propylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Kp_4: 173—175°. D_4^{25}: 0,9695. n_D^{25}: 1,4538.

6. ***1-Cyclopentyl-nonan-dicarbonsäure-(1.1), n-Octyl-cyclopentyl-malonsäure*** $C_{16}H_{28}O_4 = C_5H_9\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_5H_9\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclopentylmalonester mit n-Octylbromid in Benzol (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — Kp_1: 160—165°. D_4^{20}: 0,9659. n_D^{20}: 1,4553. — Gibt beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen auf 160—180° α-Cyclopentyl-caprinsäure.

7. ***1-Cyclopentyl-nonan-dicarbonsäure-(3.3), n-Hexyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-malonsäure*** $C_{16}H_{28}O_4 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — F: 129,5—130° (unkorr.). — Geht bei 160—180° in n-Hexyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Cyclopentyl-äthylbromid mit Natrium-n-hexylmalonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — Kp_1: 157—162°. D_4^{20}: 0,9624. n_D^{20}: 1,4531.

8. ***1-Cyclopropyl-undecan-dicarbonsäure-(2.2), n-Nonyl-cyclopropyl-methyl-malonsäure*** $C_{16}H_{28}O_4 = \begin{matrix}H_2C\\ |\\ H_2C\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = C_3H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit n-Nonylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1985). — $Kp_{2,5}$: 165—168°. D_4^{20}: 0,9512. n_D^{20}: 1,4503. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Nonyl-cyclopropylmethyl-essigsäure.

13. Dicarbonsäuren $C_{17}H_{30}O_4$.

1. ***1-Cyclohexyl-nonan-dicarbonsäure-(1.1), n-Octyl-cyclohexyl-malonsäure*** $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11}\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_6H_{11}\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonester mit n-Octylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1477). — Kp_2: 144—148°. D_4^{25}: 0,9638. n_D^{25}: 1,4564. — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen α-Cyclohexyl-n-caprinsäure.

2. ***1-Cyclohexyl-nonan-dicarbonsäure-(2.2), n-Heptyl-hexahydrobenzyl-malonsäure*** $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-hexahydrobenzylmalonester mit n-Heptylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1477). — Kp_5: 183—185°. D_4^{20}: 0,9679. n_D^{20}: 1,4560. — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen α-Hexahydrobenzyl-pelargonsäure.

3. ***1-Cyclohexyl-nonan-dicarbonsäure-(3.3), n-Hexyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, n-Hexyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-malonsäure*** $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Cyclohexyl-äthylbromid mit Natrium-n-hexylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.*

49, 2937). — Kp_5: 188—191°. D_4^{25}: 0,9569. n_D^{25}: 1,4539. — Liefert beim Verseifen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Hexyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure.

4. ***1-Cyclohexyl-nonan-dicarbonsäure-(4.4), n-Amyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäure*** $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 148°. — Geht bei ca. 175° in n-Amyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von γ-Cyclohexyl-propylbromid mit Natrium-n-amylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Kp_4: 178—180°. D_4^{25}: 0,9603. n_D^{25}: 1,4549.

5. ***1-Cyclohexyl-nonan-dicarbonsäure-(5.5), Butyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-malonsäure, ε-Cyclohexyl-dibutylmalonsäure*** $C_{17}H_{30}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_4\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 113°. — Geht bei ca. 140° in α-Butyl-ε-cyclohexyl-n-capronsäure über.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_4\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von δ-Cyclohexyl-butylbromid mit Natrium-butylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Kp_4: 175—177°. D_4^{25}: 0,9563. n_D^{25}: 1,4546.

6. ***1-Cyclopentyl-decan-dicarbonsäure-(1.1), n-Nonyl-cyclopentyl-malonsäure*** $C_{17}H_{30}O_4 = C_5H_9\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_5H_9\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclopentylmalonester mit n-Nonylbromid in Benzol (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — $Kp_{0,6}$: 152—155°. D_4^{20}: 0,9617. n_D^{20}: 1,4567. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen auf 160—180° n-Nonyl-cyclopentyl-essigsäure.

7. ***1-Cyclopentyl-decan-dicarbonsäure-(3.3), n-Heptyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-malonsäure*** $C_{17}H_{30}O_4 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Cyclopentyl-äthylbromid mit Natrium-n-heptylmalonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1506). — Kp_2: 172—174°. D_4^{20}: 0,9563. n_D^{20}: 1,4541. — Gibt beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen auf 160—180° n-Heptyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-essigsäure.

8. ***1-Cyclopropyl-dodecan-dicarbonsäure-(2.2), n-Decyl-[cyclopropyl-methyl]-malonsäure*** $C_{17}H_{30}O_4 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{21}H_{38}O_4 = C_3H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit n-Decylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1985). — $Kp_{1,9}$: 162—166°. D_4^{20}: 0,9460. n_D^{20}: 1,4510. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Decyl-cyclopropylmethyl-essigsäure.

14. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{32}O_4$.

1. ***1-Cyclohexyl-decan-dicarbonsäure-(1.1), n-Nonyl-cyclohexyl-malonsäure*** $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11}\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_6H_{11}\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclohexyl-malonester mit n-Nonylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Kp_2: 149—154°. D_4^{25}: 0,9574. n_D^{25}: 1,4567. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts α-n-Nonyl-cyclohexyl-essigsäure.

2. ***1-Cyclohexyl-decan-dicarbonsäure-(2.2), n-Octyl-hexahydrobenzyl-malonsäure*** $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-hexahydrobenzylmalonester mit n-Octylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* 50, 1477). — Kp_3: 178—181°. D_4^{20}: 0,9612. n_D^{20}: 1,4570. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts α-Hexahydrobenzyl-caprinsäure.

3. ***1-Cyclohexyl-decan-dicarbonsäure-(3.3), n-Heptyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, n-Heptyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-malonsäure*** $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Cyclohexyl-äthylbromid mit Natrium-n-heptylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937).

— Kp_3: 171—173°. D_4^{25}: 0,9527. n_D^{25}: 1,4545. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Heptyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure.

4. ***1-Cyclohexyl-decan-dicarbonsäure-(4.4), n-Hexyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäure*** $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 134°. — Geht bei ca. 160° in n-Hexyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von γ-Cyclohexyl-propylbromid mit Natrium-n-hexylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Kp_4: 189—191°. D_4^{25}: 0,9501. n_D^{25}: 1,4551.

5. ***1-Cyclohexyl-decan-dicarbonsäure-(5.5), n-Amyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-malonsäure*** $C_{18}H_{32}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_4\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 64°. — Geht beim Erhitzen in n-Amyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_4\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von δ-Cyclohexyl-butylbromid mit Natrium-n-amylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Kp_5: 191—193°. D_4^{25}: 0,9530. n_D^{25}: 1,4559.

6. ***1-Cyclopentyl-undecan-dicarbonsäure-(1.1), n-Decyl-cyclopentyl-malonsäure*** $C_{18}H_{32}O_4 = C_5H_9\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_5H_9\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclopentylmalonester mit n-Decylbromid in Benzol (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — Kp_1: 169—171°. D_4^{20}: 0,9560. n_D^{20}: 1,4571. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Decyl-cyclopentylessigsäure.

7. ***1-Cyclopentyl-undecan-dicarbonsäure-(3.3), n-Octyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-malonsäure*** $C_{18}H_{32}O_4 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Cyclopentyl-äthylbromid mit Natrium-n-octylmalonester (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — $Kp_{1,2}$: 182—184°. D_4^{20}: 0,9524. n_D^{20}: 1,4548. — Gibt beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Octyl-[β-cyclopentyl-äthyl]-essigsäure.

8. ***1-Cyclopropyl-tridecan-dicarbonsäure-(2.2), n-Undecyl-cyclopropyl-methyl-malonsäure*** $C_{18}H_{32}O_4 = \begin{matrix}H_2C\\|\\H_2C\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_3H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit n-Undecylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1985). — Kp_3: 186—189°. D_4^{20}: 0,9419. n_D^{20}: 1,4519. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Undecyl-cyclopropylmethyl-essigsäure.

15. Dicarbonsäuren $C_{19}H_{34}O_4$.

1. ***1-Cyclohexyl-undecan-dicarbonsäure-(1.1), n-Decyl-cyclohexyl-malonsäure*** $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11}\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{23}H_{42}O_4 = C_6H_{11}\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonester mit n-Decylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1477). — Kp_2: 157—161°. D_4^{25}: 0,9540. n_D^{25}: 1,4570. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts α-Cyclohexyl-laurinsäure.

2. ***1-Cyclohexyl-undecan-dicarbonsäure-(3.3), n-Octyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, n-Octyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-malonsäure*** $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 108° bis 109°. — Geht bei ca. 135° in n-Octyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{23}H_{42}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Cyclohexyl-äthylbromid mit Natrium-n-octylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Kp_7: 213—216°. D_4^{25}: 0,9449. n_D^{25}: 1,4550.

3. ***1-Cyclohexyl-undecan-dicarbonsäure-(4.4), n-Heptyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäure*** $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Krystalle (aus Aceton). F: 99°. — Geht bei ca. 125° in n-Heptyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{23}H_{42}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von γ-Cyclohexyl-propylbromid mit Natrium-n-heptylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Kp_5: 209—210°. D_4^{25}: 0,9471. n_D^{25}: 1,4554.

4. ***1-Cyclohexyl-undecan-dicarbonsäure-(5.5), n-Hexyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-malonsäure*** $C_{19}H_{34}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_4\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{23}H_{42}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_4\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von δ-Cyclohexyl-butylbromid mit Natrium-n-hexylmalonester (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Kp_4: 194—196°. D_4^{25}: 0,9514. n_D^{25}: 1,4572. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Hexyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-essigsäure.

5. ***1-Cyclopentyl-dodecan-dicarbonsäure-(1.1), n-Undecyl-cyclopentyl-malonsäure*** $C_{19}H_{34}O_4 = C_5H_9\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{23}H_{42}O_4 = C_5H_9\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclopentyl-malonester mit n-Undecylbromid (YOHE, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1506). — Kp_1: 186—189°. D_4^{20}: 0,9522. n_D^{20}: 1,4580. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Undecyl-cyclopentyl-essigsäure.

6. ***1-Cyclopropyl-tetradecan-dicarbonsäure-(2.2), n-Dodecyl-cyclopropyl-methyl-malonsäure*** $C_{19}H_{34}O_4 = \frac{H_2C}{H_2C}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{23}H_{42}O_4 = C_3H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit n-Dodecylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1985). — Kp_2: 183—187°. D_4^{20}: 0,9395. n_D^{20}: 1,4526. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Dodecyl-cyclopropylmethyl-essigsäure.

16. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{36}O_4$.

1-Cyclohexyl-dodecan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, n-Undecyl-cyclohexyl-malonsäure-diäthylester $C_{24}H_{44}O_4 = C_6H_{11}\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonester mit n-Undecylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1477). — Kp_2: 170—175°. D_4^{25}: 0,9532. n_D^{25}: 1,4574. — Liefert beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts α-n-Undecyl-cyclohexyl-essigsäure.

17. Dicarbonsäuren $C_{21}H_{38}O_4$.

1. ***1-Cyclohexyl-tridecan-dicarbonsäure-(1.1), n-Dodecyl-cyclohexyl-malonsäure*** $C_{21}H_{38}O_4 = C_6H_{11}\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{25}H_{46}O_4 = C_6H_{11}\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonester mit n-Dodecylbromid (ADAMS, STANLEY, STEARNS, *Am. Soc.* **50**, 1477). — Kp_2: 185—189°. D_4^{25}: 0,9466. n_D^{25}: 1,4589. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Dodecyl-cyclohexyl-essigsäure.

2. ***1-Cyclopropyl-hexadecan-dicarbonsäure-(2.2), n-Tetradecyl-cyclopropylmethyl-malonsäure*** $C_{21}H_{38}O_4 = \frac{H_2C}{H_2C}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{25}H_{46}O_4 = C_3H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Cyclopropylmethyl-malonester mit n-Tetradecylbromid in Natriumäthylat-Lösung (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1985). — $Kp_{1,9}$: 192—195°. D_4^{20}: 0,9377. n_D^{20}: 1,4530. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts n-Tetradecyl-cyclopropylmethyl-essigsäure.

[GRIMM]

2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_5H_4O_4$.

Cyclopropen-(2)-dicarbonsäure-(1.2) $C_5H_4O_4 = HC\langle{}^{CH\cdot CO_2H}_{C\cdot CO_2H}$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von α.β-Dibrom-glutarsäure mit 2n-Natriumcarbonat-Lösung oder 6n-methylalkoholischer Kalilauge (FARMER, INGOLD, *Soc.* **119**, 2011, 2013, 2015, 2017) und bei analoger Behandlung von α-Brom-glutaconsäure-diäthylester (F., I., *Soc.* **119**, 2011, 2019, 2020). — Nadeln (aus Äthylacetat). F: 184° (F., I., *Soc.* **119**, 2015). — Reduziert alkal. Permanganat-Lösung in der Kälte (F., I., *Soc.* **119**, 2015). Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor inakt. trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (S. 514) (F., I., *Soc.* **119**, 2015). Beim Kochen mit sehr konzentrierter alkoholischer Kalilauge entstehen α-Oxo-glutarsäure, Bernsteinsäure und andere Verbindungen (F., I., *Soc.* **119**, 2008, 2020). Läßt sich durch Behandeln mit Acetylchlorid nicht in ein Anhydrid überführen (F., I., *Soc.* **119**, 2015).

2. Dicarbonsäuren $C_6H_6O_4$.

1. ***Cyclobuten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_6O_4 = \begin{matrix} H_2C-C\cdot CO_2H \\ H_2C-C\cdot CO_2H \end{matrix}$ (H 769). *B.* In sehr geringer Menge beim Kochen von niedrigerschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester oder von niedrigerschmelzendem α.α'-Dijod-adipinsäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (INGOLD, *Soc.* **119**, 957, 968).

Dimethylester $C_8H_{10}O_4 = C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 769). *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Säure (INGOLD, *Soc.* **119**, 968).

2. ***2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_6H_6O_4 = CH_3\cdot C\langle{}^{CH\cdot CO_2H}_{C\cdot CO_2H}$

Zur Konstitution der nachfolgend beschriebenen Säuren und ihrer Ester vgl. KON, NANJI, *Soc.* **1932**, 2558.

a) ***Rechtsdrehende 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_6H_6O_4 = CH_3\cdot C_3H(CO_2H)_2$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Chinin (FEIST, *A.* **436**, 139, 141; GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **127**, 466). — F: 200° (F.). $[M]_D^{19}$: +116° (Alkohol) (G., I., TH.); FEIST gibt für verschiedene Präparate $[\alpha]_D$: +265,7°, +215° und +179,8° an. — Chininsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_6O_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 157° (F.).

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3\cdot C_3H(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der rechtsdrehenden Säure (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **127**, 466). — F: 55—56°. $[M]_D^{19}$: +213° (Alkohol). — Gibt mit gleichen Teilen des linksdrehenden Diäthylesters den inakt. Diäthylester. Zum Verhalten bei der Destillation unter Atmosphärendruck vgl. die Angaben beim inakt. Diäthylester (S. 556).

b) ***Linksdrehende 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_6H_6O_4 = CH_3\cdot C_3H(CO_2H)_2$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Brucin (FEIST, *A.* **436**, 141; GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **127**, 466). — $[M]_D^{19}$: —128° (Alkohol) (G., I., TH.; vgl. a. F.). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_6O_4$. F: 156° (F.).

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3\cdot C_3H(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der linksdrehenden Säure (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **127**, 466). — F: 55—56°. $[M]_D^{19}$: —221° (Alkohol). — Gibt mit gleichen Teilen des rechtsdrehenden Diäthylesters den inakt. Diäthylester. Zum Verhalten bei der Destillation unter Atmosphärendruck vgl. die Angaben beim inakt. Diäthylester (S. 556).

c) ***Inakt. Form, dl-2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_6H_6O_4 = CH_3\cdot C_3H(CO_2H)_2$ (H 769). *B.* Zur Bildung durch Einw. von Kalilauge auf Bromisodehydracetsäure-äthylester vgl. a. FEIST, *A.* **436**, 138; GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **123**, **348**. Entsteht ferner neben anderen Produkten beim Erhitzen von α.α'-Dibrom-β-methyl-glutarsäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge auf 100° (INGOLD, *Soc.* **121**, 2693). Durch Einw. von 10%iger Kalilauge auf 3-Brom-2-methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) (S. 556) bei Zimmertemperatur (G., I., TH., *Soc.* **123**, 3356). — Nadeln (aus Xylol oder durch Sublimation). F: 200°; zersetzt sich bei 220° (G., I., TH., *Soc.* **123**, 349).

Läßt sich mit Hilfe von Chinin oder Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (FEIST, *A.* **436**, 139, 141; GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **127**, 466). Liefert bei der Einw. von sodaalkalischer Permanganat-Lösung Malonsäure (G., I., TH., *Soc.* **123**, 361; vgl. F., *A.* **436**, 150). Beim Behandeln mit Ozon in Essigester unter Kühlung bildet sich ein Ozonid $C_6H_6O_7$, das bei der Spaltung mit kaltem Wasser Oxalsäure und Essigsäure liefert (F., *A.* **436**, 151).

Bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in neutraler wäßriger Lösung entstehen 3^t-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-($1^c.2^c$) (F: 147°) (S. 517) und 3^c-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-($1^c.2^c$) (F: 108°) (S. 516) (F., *A.* **436**, 147). Gibt bei 5-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) niedrigerschmelzende β-Methyl-glutaconsäure, bei 6-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 180° ein Gemisch von viel höherschmelzender und wenig niedrigerschmelzender β-Methyl-glutaconsäure (Goss, Ingold, Thorpe, *Soc.* **123**, 356, 357). Beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid erhält man ein chlorfreies, aromatisch riechendes Öl von saurem Charakter (Kp_{15}: 111—116°) (Feist, *A.* **436**, 140). Liefert bei kurzem Kochen mit 64%iger Kalilauge Bernsteinsäure und wenig Essigsäure (G., I., *Soc.* **127**, 2781). Die Reaktion mit Alkohol und Schwefelsäure führt lediglich zur Bildung des entsprechenden Diäthylesters (S. 556); das von Goss, Ingold, Thorpe (*Soc.* **123**, 350) beobachtete Auftreten geringer Mengen eines „labilen Diäthylesters" (Kp_{20}: 155°) und einer „Enolform des Diäthylesters" konnte nicht bestätigt werden (Kon, Nanji, *Soc.* **1932**, 2563). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 220° bildet sich ein bei 185° bis 190° (20 mm) siedendes Öl (G., I., Th., *Soc.* **123**, 349; vgl. F., *A.* **436**, 140, 142).

Salze: Feist, *A.* **436**, 138. — $NaHC_6H_4O_4$. — $Ag_2C_6H_4O_4$. Amorph. Ziemlich lichtbeständig. Verpufft beim Erwärmen. — Phenylhydrazinsalz $2C_6H_8N_2+C_6H_6O_4$. F: 138°.

2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-monomethylester $C_7H_8O_4 = CH_3\cdot C_3H(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben dem Dimethylester bei vorsichtiger Behandlung von inakt. 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) mit siedendem Methanol bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (Goss, Ingold, Thorpe, *Soc.* **127**, 467). Durch partielle Hydrolyse des Dimethylesters mit 0,66 n-methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur (G., I., Th.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 65°. Kp_{20}: 169°.

Inakt. 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester (von Goss, Ingold, Thorpe, *Soc.* **123**, 355 als normaler Dimethylester bezeichnet) $C_8H_{10}O_4 = CH_3\cdot C_3H(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 769). *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in Äther (Goss, Ingold, Thorpe, *Soc.* **123**, 355; Feist, *A.* **436**, 129, 139; vgl. G., I., Th., *Soc.* **127**, 462). — Nadeln (aus Ligroin). F: 33—34° (G., I., Th., *Soc.* **123**, 355), 33—34° (korr.) (Sugden, Wilkins, *Soc.* **1927**, 144), 32° (F.). Kp_{20}: 122° (G., I., Th., *Soc.* **123**, 355). $D_4^{24,4}$ (unterkühlt): 1,1373 (F.); D_4^{39}: 1,123; D_4^{57}: 1,103; D_4^{71}: 1,087; D_4^{91}: 1,064 (S., W.). Oberflächenspannung bei 42°: 35,46, bei 63°: 32,94, bei 81°: 30,79, bei 95°: 28,98 dyn/cm (S., W.). $n_\alpha^{24,4}$: 1,4624; $n_D^{24,4}$: 1,4652; $n_\beta^{24,4}$: 1,4729; $n_\gamma^{24,4}$: 1,4790 (unterkühlt) (F.).

Bleibt bei der Destillation unter Atmosphärendruck größtenteils unverändert; die Bildung des von Goss, Ingold, Thorpe (*Soc.* **123**, 355) beschriebenen „labilen Dimethylesters" (Kp_{20}: 135°) konnte nicht beobachtet werden (Kon, Nanji, *Soc.* **1932**, 2568). Liefert beim Behandeln mit Ozon in Essigester unter Kühlung ein öliges Ozonid $C_8H_{10}O_7$, das bei der Spaltung mit Wasser in Oxalsäure, Oxalessigsäure-dimethylester und Acetessigsäure-methylester zerfällt (Feist, *A.* **436**, 152). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium den Dimethylester der 3^t-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-($1^c.2^c$) (S. 517) (F., *A.* **436**, 148). Bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung erhält man je nach den Reaktionsbedingungen 3-Methoxy-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (F: 98°) oder 3-Methoxy-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-monomethylester (F: 136°) (Syst. Nr. 1132) (G., I., Th., *Soc.* **123**, 360, 3357; vgl. K., N., *Soc.* **1932**, 2568); das von Goss, Ingold, Thorpe (*Soc.* **123**, 3357) als Nebenprodukt dieser Reaktion erhaltene, von einer Enolform des 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylesters abgeleitete Salz $NaC_8H_9O_4$ (gelbes Pulver; unlöslich in Äther und Benzol; an trockener Luft beständig) entsteht nach Kon, Nanji (*Soc.* **1932**, 2559) nicht. 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester reagiert mit 1 Mol Natriumcyanessigsäuremethylester in Methanol unter Bildung von 1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-cyanessigsäure-(1)-trimethylester (Syst. Nr. 1022) (Goss, Ingold, *Soc.* **1928**, 1273). Bei der Einw. von Cyanessigsäure-methylester in überschüssiger Natriummethylat-Lösung erhält man den höherschmelzenden und den niedrigerschmelzenden Trimethylester der 5-Amino-2-methyl-cyclopentadien-(1.4)-tricarbonsäure-(1.3.4) (Syst. Nr. 1368 a) und geringe Mengen des entsprechenden Dimethylesters sowie 3-Methoxy-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. Nr. 1132) und deren Monomethylester (G., I.).

2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-monoäthylester $C_8H_{10}O_4 = CH_3\cdot C_3H(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch partielle Hydrolyse des Diäthylesters mit 0,66 n-methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur (Goss, Ingold, Thorpe, *Soc.* **127**, 467). — F: 57°. Kp_{20}: 174°.

2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-methylester-äthylester $C_9H_{12}O_4 = CH_3\cdot C_3H(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zwei Präparate, die aus dem Silbersalz des Monomethylesters und Äthyljodid und aus dem Silbersalz des Monoäthylesters und Methyljodid in Äther erhalten wurden, bildeten unkrystallisierbare, bei 130° (20 mm) siedende Öle (Goss, Ingold, Thorpe, *Soc.* **127**, 468).

Inakt. 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (VON GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **123**, 350 als normaler Diäthylester bezeichnet) $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_3H(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 769). *B.* Aus dem Silbersalz der inakt. 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) und Äthyljodid in Äther (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **123**, 350, 351). Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure (KON, NANJI, *Soc.* **1932**, 2563; vgl. G., I., TH., *Soc.* **123**, 350). — Rhomben (aus Äther). F: 38—39° (G., I., TH., *Soc.* **123**, 351), 38—39° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1927**, 145), 38° (FEIST, *A.* **436**, 139). Kp_{20}: 135° (G., I., TH., *Soc.* **123**, 351); Kp_{15}: 135° (F.); Kp_{11}: 115° (K., N.). $D_4^{18,7}$: 1,0661 (unterkühlt) (G., I., TH., *Soc.* **125**, 1929); D_4^{20}: 1,0651 (unterkühlt) (K., N.); $D_4^{41,5}$: 1,038; $D_4^{60,5}$: 1,024; $D_4^{81,5}$: 1,001 (S., W.). Oberflächenspannung bei 41,5°: 31,42, bei 51°: 30,33, bei 62°: 29,12, bei 77,5°: 27,52 dyn/cm (S., W.). $n_D^{18,7}$: 1,4586 (unterkühlt) (G., I., TH., *Soc.* **125**, 1929); n_D^{20}: 1,4583 (unterkühlt) (K., N.); $n_\alpha^{45,5}$: 1,4445; $n_D^{45,5}$: 1,4471; $n_\beta^{45,5}$: 1,4546 (F.).

Liefert beim Leiten von Ozon in eine Lösung in Chloroform und Zersetzen des entstandenen öligen Ozonids $C_{10}H_{14}O_7$ mit Wasser Acetyl-oxalessigsäure-diäthylester (FEIST, *A.* **436**, 152; GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **123**, 355). Die Destillation unter Atmosphärendruck führt entgegen der Angabe von GOSS, INGOLD, THORPE (*Soc.* **123**, 352) nicht zur Umwandlung in einen „labilen Diäthylester" der 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3), sondern zu Butin-(1)-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (KON, NANJI, *Soc.* **1932**, 2560, 2565). Auch die von GOSS, INGOLD, THORPE (*Soc.* **123**, 354) beobachtete Bildung des „labilen Diäthylesters" beim Erhitzen mit Alkohol und etwas Schwefelsäure auf 100° konnte nicht bestätigt werden; der Diäthylester bleibt bei 3-stdg. Kochen mit Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure unverändert (K., N., *Soc.* **1932**, 2560, 2563). Bei längerem Behandeln des Diäthylesters mit Natriumäthylat-Lösung bei 60° entsteht nach GOSS, INGOLD, THORPE (*Soc.* **123**, 354) neben geringen Mengen 3-Äthoxy-3-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (F: 156°) (Syst. Nr. 1132) das (nicht isolierte) Natriumsalz einer Enolform des 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylesters (vgl. dagegen KON, NANJI, *Soc.* **1932**, 2559, 2563).

2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-monoureid $C_7H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot C_3H(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) mit 1 Mol Harnstoff in wäßr. Lösung (FEIST, *A.* **436**, 140). — F: 215°. Löslich in Wasser und heißem Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen.

3-Brom-2-methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3) $C_6H_5O_4Br = CH_3 \cdot C{<}\begin{matrix} CBr \cdot CO_2H \\ | \\ C \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 3ᵗ-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1ᶜ.2ᶜ) (F: 147°) (S. 517) oder von 3ᶜ-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1ᶜ.2ᶜ) (F: 108°) (S. 516) mit PCl_5 und Brom in Gegenwart von Jod und Eisen bei 180° (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **123**, 3356). — Krystallpulver. F: 138°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von 10%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur dl-2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3).

3. Dicarbonsäuren $C_7H_8O_4$.

1. ***Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_7H_8O_4 = H_2C{<}\begin{matrix} CH_2 \cdot C \cdot CO_2H \\ \| \\ CH_2 \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$ (H 769). *B.* Neben Cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(1.2) und anderen Verbindungen beim Behandeln von α.α'-Dibrom-pimelinsäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (HASSELL, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1468, 1469). Beim Erhitzen von Cyclopentanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester mit Acetanhydrid im Rohr auf 180° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (H., I., *Soc.* **1926**, 1469). — Lagert sich beim Kochen mit 64%iger wäßriger Kalilauge größtenteils in Cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(1.2) um; bei einem Versuch wurde daneben noch etwas Cyclopentanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2) erhalten.

2. ***Cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_7H_8O_4 = H_2C{<}\begin{matrix} CH : C \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Wasser oder Essigester). F: 146—147° (HASSELL, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1469). In Wasser leichter löslich als Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2). — Liefert bei längerer Einw. von Bromdampf 2.3-Dibrom-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2). Lagert sich beim Kochen mit 64%iger wäßriger Kalilauge zum geringen Teil in Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2) um.

4. Dicarbonsäuren $C_8H_{10}O_4$.

1. ***Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.2), Δ¹-Tetrahydrophthalsäure*** $C_8H_{10}O_4 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H \\ | \quad\quad \| \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$ (H 770). *B.* Neben Δ²-Tetrahydrophthalsäure und anderen Verbindungen beim Kochen von α.α'-Dibrom-korksäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (GOSS, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1474; vgl. I., *Soc.* **127**, 395).

3.6-Dibrom-cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.2), 3.6-Dibrom-Δ^1-tetrahydrophthalsäure $C_8H_8O_4Br_2$ = $H_2C \cdot CHBr \cdot C \cdot CO_2H$ / $H_2C \cdot CHBr \cdot C \cdot CO_2H$ (H 772 als Dibromtetrahydrophthalsäure ungewisser Konstitution beschrieben). Konstitution nach VAN ALPHEN, *R.* 47, 171. — F: 187° (Zers.) bei raschem Erhitzen; zersetzt sich bei 100° langsam, bei 200° innerhalb weniger Minuten unter Bildung von Phthalsäureanhydrid und Bromwasserstoff (VAN A.).

2. ***Cyclohexen-(2)-dicarbonsäure-(1.2), Δ^2-Tetrahydrophthalsäure*** $C_8H_{10}O_4$ = $H_2C \cdot CH : C \cdot CO_2H$ / $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ (H 770). *B.* s. S. 556 im Artikel Δ^1-Tetrahydrophthalsäure. — Die Angaben von GOSS, INGOLD (*Soc.* 1926, 1472 Z. 18 v. o.) über teilweise Umwandlung in Δ^1-Tetrahydrophthalsäure durch Alkalien konnten von KON, NANDI (*Soc.* 1933, 1630, 1634) nicht bestätigt werden. Liefert mit Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther 3-Methyl-Δ^7-tetrahydrophthalid (Syst. Nr. 2461) und andere Produkte (BERLINGOZZI, MAZZA, *G.* 56, 93, 94 Anm.). — Toxische Wirkung auf Bohnenpflanzen: CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* 51 I, 203.

Dichlorid, Δ^2-Tetrahydrophthalylchlorid $C_8H_8O_2Cl_2$ = $C_6H_8(COCl)_2$. *B.* Beim Behandeln von Δ^2-Tetrahydrophthalsäure mit PCl_5 im Rohr zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 90° (KAUFMANN, VOSS, *B.* 56, 2509, 2513). — Hellgelbes Öl. Kp_{14}: 129°; zersetzt sich bei der Destillation unter höherem Druck. — Gibt mit Aluminiumchlorid eine Additionsverbindung, die auf Zusatz von Eiswasser Δ^2-Tetrahydrophthalylchlorid zurückliefert. Beim Kochen mit Dinatriumsalicylat in Äther bildet sich „Salicylsäure-Δ^2-tetrahydrophthalidenätherester" (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2960).

[Strukturformel: $C_6H_4 <^{CO-O}_{O-} > C < ^{C(:CH \cdot CH_2)}_{} $ … $CH \cdot CH_2 > CH_2$ / $CH \cdot CH_2$, O—CO]

3. ***Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), Δ^4-Tetrahydrophthalsäure*** $C_8H_{10}O_4$ = $HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ / $HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$.

a) cis-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (H 771). *B.* Beim Behandeln von Butadien-(1.3) mit Maleinsäureanhydrid im Rohr, zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 100° und Kochen des entstandenen Anhydrids (Syst. Nr. 2477) mit Wasser (DIELS, ALDER, *A.* 460, 113, 114; vgl. a. FARMER, WARREN, *Soc.* 1929, 903). — F: 166° (D., A., *A.* 460, 114; F., W.; WASSERMANN, *Ph. Ch.* [A] 151 [1930], 121 Anm. 1; BÖESEKEN, VAN DER GRACHT, *R.* 56 [1937], 1207). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in kalter Sodalösung niedrigerschmelzende Butantetracarbonsäure-(1.2.3.4) (E II 2, 702) (D., A., *B.* 62, 2090; F., W.). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Sodalösung cis-Hexahydrophthalsäure (D., A., *A.* 460, 114).

H 771, Z. 11—12 v. u. statt „trans-Δ^2-Tetrahydrophthalsäure" lies „trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure".

b) Inakt. trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (H 771).

H 772, Z. 1 und 2 v. o. statt „A. 259" lies „A. 258".

c) Rechtsdrehende trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (H 772).

H 772, Z. 7 v. o. Die Drehung ist in Alkohol (c = 1,4) bestimmt.

d) Linksdrehende trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure (H 772).

H 772, Z. 11 v. o. Die Drehung ist in Alkohol (c = 1,7) bestimmt.

4. ***Derivat einer Cyclohexen-dicarbonsäure-(1.2)*** C_8H_{10} = $C_6H_8(CO_2H)_2$ ***mit unbekannter Lage der Doppelbindung.***

Dibromtetrahydrophthalsäure $C_8H_8O_4Br_2$ = $C_6H_6Br_2(CO_2H)_2$ (H 772). Wird von VAN ALPHEN *R.* 47, 171) als 3.6-Dibrom-Δ^1-tetrahydrophthalsäure (s. o.) angesehen.

5. ***Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.3), Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure*** $C_8H_{10}O_4$ = $H_2C <^{CH_2 \cdot CH(CO_2H)}_{CH_2 — C(CO_2H)} > CH$. Die H 772 unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist als cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure erkannt (FARMER, RICHARDSON, *Soc.* 1926, 2174; 1927, 60, 62)[1]. Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure entsteht nicht bei der Reduktion von Isophthalsäure mit Natriumamalgam (F., R., *Soc.* 1927, 63).

6. ***Cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.3), Δ^3-Tetrahydroisophthalsäure*** $C_8H_{10}O_4$ = $H_2C <^{CH = C(CO_2H)}_{CH_2 \cdot CH(CO_2H)} > CH_2$ (H 772). Diese Konstitution kommt möglicherweise

[1] Die wahre Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure (F: 197—198°) wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von KON, NANDI (*Soc.* 1933, 1629, 1631) und BREDT (*J. pr.* [2] 147 [1937], 27) beschrieben.

auch der von PERKIN, PICKLES (Soc. 87, 312; H 772) als trans-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure beschriebenen Verbindung zu (FARMER, RICHARDSON, Soc. **1927**, 60, 61). — *B.* Neben überwiegenden Mengen cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure bei der Reduktion von Isophthalsäure mit Natriumamalgam in Sodalösung bei 70° (FARMER, RICHARDSON, Soc. **1927**, 60; vgl. PERKIN, PICKLES, Soc. 87 [1905], 307). Aus cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure durch Kochen mit 30%iger wäßriger Kalilauge (F., R., Soc. **1927**, 60, 61). Neben [cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure]-anhydrid beim Erhitzen von cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure mit Acetylchlorid im Rohr auf 110° (F., R., Soc. **1926**, 2177). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von [cis-Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure]-anhydrid auf 300—310° (F., R., Soc. **1926**, 2177). — **F: 243—244°** (F., R., Soc. **1927**, 61). — Gibt bei der Oxydation mit Ozon in Natriumcarbonat-Lösung und nachfolgenden Behandlung mit Permanganat-Lösung bei 0° Butan-tricarbonsäure-(1.2.4) (E II 2, 683) (F., R., Soc. **1927**, 61). Geht beim Kochen mit Acetanhydrid und Destillieren des Reaktionsprodukts teilweise in [cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure]-anhydrid über (PE., PI.; vgl. F., R., Soc. **1927**, 61).

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure-dimethylester mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad oder im Rohr auf 120—130° (FARMER, RICHARDSON, Soc. **1926**, 2176). — Kp_7: 140—141°. — Gibt bei schnell verlaufender Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure Δ^3-Tetrahydroisophthalsäure.

7. ***Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.3), Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure***
$C_8H_{10}O_4 = HC{<}{CH \cdot CH(CO_2H) \atop CH_2 \cdot CH(CO_2H)}{>}CH_2$.

a) ***cis-Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure*** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$ (vgl. H 772). Diese Konstitution kommt der von PERKIN, PICKLES (Soc. 87, 301; H 772) als Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure beschriebenen Verbindung zu (FARMER, RICHARDSON, Soc. **1926**, 2174; **1927**, 60, 62). Die von PERKIN, PICKLES als cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure beschriebene Substanz war vermutlich nicht einheitlich (F., R., Soc. **1927**, 62). — *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Reduktion von Isophthalsäure mit Natriumamalgam bei 45° unter Einleiten von Kohlendioxyd (F., R., Soc. **1927**, 60, 62; vgl. PE., PI., Soc. 87, 301, 310). — Krystalle (aus Ameisensäure). F: 172° (F., R., Soc. **1927**, 63). Unlöslich in Chloroform (F., R., Soc. **1926**, 2178). — Liefert bei der Ozonisierung in Natriumcarbonat-Lösung und nachfolgenden Einw. von 3%iger Permanganat-Lösung bei 0° hauptsächlich Tricarballylsäure (F., R., Soc. **1926**, 2177; vgl. a. F., R., Soc. **1927**, 63). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 110° erhält man [cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure]-anhydrid und Δ^3-Tetrahydroisophthalsäure (F., R., Soc. **1926**, 2177; vgl. a. F., R., Soc. **1927**, 61).

Monomethylester $C_9H_{12}O_4 = C_6H_8(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von [cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure]-anhydrid mit Methanol (FARMER, RICHARDSON, Soc. **1926**, 2175). — Prismen (aus Hexan). F: 59°. Die Oberfläche der Krystalle wird beim Aufbewahren ölig. — Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform und nachfolgenden Behandlung mit Diäthylamin in Äther und mit Zinkstaub in Eisessig neben einem neutralen Produkt (Nadeln; F: 41—43°) einen flüssigen Monomethylester $C_9H_{12}O_4$(?) (Kp_1: 172—174°), der bei der Hydrolyse cis-Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure liefert.

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure (FARMER, RICHARDSON, Soc. **1926**, 2176). — Öl. Kp_7: 134—135°. — Gibt bei schnell verlaufender Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure cis-Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure. Lagert sich beim Erhitzen mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad oder im Rohr auf 120—130° in Δ^3-Tetrahydroisophthalsäure-dimethylester um.

Höherschmelzender Monoäthylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_8(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem niedrigerschmelzenden Monoäthylester beim Kochen von [cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure]-anhydrid mit der berechneten Menge Alkohol (FARMER, RICHARDSON, Soc. **1926**, 2174). — Prismen (aus Petroläther). F: 44—45°. Gibt mit dem niedrigerschmelzenden Monoäthylester Schmelzpunktsdepression.

Niedrigerschmelzender Monoäthylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_8(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. beim höherschmelzenden Monoäthylester. — Krystalle (aus Petroläther). F: 40—41° (FARMER, RICHARDSON, Soc. **1926**, 2175). Kp_1: 169—171°.

Diamid $C_8H_{12}O_2N_2 = C_6H_8(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei 12-stdg. Aufbewahren von cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure-dimethylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 40° (FARMER, RICHARDSON, Soc. **1926**, 2176). — Prismen (aus Wasser). F: 239°.

b) ***trans-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure*** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$. Die H 772 unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist möglicherweise als Δ^3-Tetrahydroisophthalsäure (S. 557) aufzufassen (FARMER, RICHARDSON, Soc. **1927**, 60, 61).

8. ***Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.4), Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure*** $C_8H_{10}O_4 = HO_2C\cdot HC<^{CH_2\cdot CH}_{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot CO_2H$ (H 773). Bei der Reduktion des Dinatriumsalzes mit reinstem, ca. 0,5%igem Natriumamalgam in Wasser entstehen geringe Mengen trans-Hexahydroterephthalsäure; die Ausbeute läßt sich durch Pufferung mit Dinatriumphosphat oder Glykokoll etwas erhöhen (WILLSTÄTTER, SEITZ, BUMM, *B.* **61**, 882).

9. ***Cyclohexen-(2)-dicarbonsäure-(1.4), Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure*** $C_8H_{10}O_4 = HO_2C\cdot HC<^{CH=CH}_{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$.

a) cis-Form (H 774). Zur Konfiguration vgl. MILLS, KEATS, *Soc.* **1935**, 1374. — F: 161°.

b) trans-Form (H 774). Zur Konfiguration vgl. MILLS, KEATS, *Soc.* **1935**, 1374. — F: 228°. In optisch-aktive Komponenten spaltbar.

Nicht näher charakterisierte Δ^2-Tetrahydroterephthalsäre entsteht neben wenig $\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure bei der Reduktion von terephthalsaurem Natrium mit reinstem, ca. 0,5%igem Natriumamalgam in Wasser (p_H 12—15) (WILLSTÄTTER, SEITZ, BUMM, *B.* **61**, 883). — Kinetik der Hydrierung mit Natriumamalgam bei annähernd konstantem p_H: W., S., B. Geschwindigkeit der Addition von Brom in Eisessig: W., S., B.

10. ***Δ^2-Cyclopentenylmalonsäure*** $C_8H_{10}O_4 = {}^{HC:CH}_{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CO_2H)_2$ (H 775). F: 149—149,5° (korr.; Zers.) (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2446). Fast unlöslich in Benzol, leicht löslich in Wasser; aus wäßr. Lösung durch Äther extrahierbar (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* **49**, 519, 520).

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_4 = C_5H_7\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 775). Zur Bildung aus Natriummalonsäure-diäthylester und 3-Chlor-cyclopenten-(1) vgl. a. NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 2446; PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* **49**, 519; ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 2941; v. BRAUN, MÜNCH, *A.* **465**, 64. — Kp_{20}: 145—148° (P., C.); Kp_{14}: 144—148° (v. B., M.); Kp_6: 120° (korr.) (N., AD.). D_4^{20}: 1,0507; n_D^{20}: 1,4536 (N., AD.).

11. ***Cyclopentylidenmalonsäure*** $C_8H_{10}O_4 = {}^{H_2C\cdot CH_2}_{H_2C\cdot CH_2}>C:C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Hydrolyse des Diäthylesters mit 30%iger wäßriger Kalilauge und etwas Alkohol (KON, SPEIGHT, *Soc.* **1926**, 2731). — Prismen (aus Äthylacetat + Petroläther), Tafeln (aus Salzsäure). F: 169° (Zers.) (K., SP.). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in Δ^1-Cyclopentenylessigsäure über (DICKENS, HUGH, KON, *Soc.* **1929**, 576). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Natriumdicarbonat-Lösung Oxalsäure und Glutarsäure (K., SP.). Bei der Ozonisierung in Chloroform und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure erhält man Cyclopentanon und Oxalsäure (K., SP.).

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_4 = C_5H_8:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Malonsäure-diäthylester mit Cyclopentanon und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid-Anilin (KON, SPEIGHT, *Soc.* **1926**, 2731; vgl. HUGH, KON, *Soc.* **1930**, 778). Aus dem Silbersalz der Cyclopentylidenmalonsäure und Äthyljodid in Äther (K., SP., *Soc.* **1926**, 2732). — Kp_{10}: 140°; $D_4^{19,8}$: 1,0616; $n_D^{19,8}$: 1,4724 (K., SP.). — Liefert bei der Ozonisierung in Chloroform und nachfolgenden Zersetzung mit verd. Schwefelsäure Cyclopentanon (K., SP.). Beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung und Methyljodid und Verseifen des entstandenen Esters erhält man Methyl-Δ^1-cyclopentenyl-malonsäure (S. 561) (K., SP.). Gibt bei der Einw. von Kaliumcyanid in verd. Alkohol und nachfolgenden Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) (K., SP.). Kondensiert sich mit Cyanessigsäure-äthylester und alkoh. Ammoniak zu 2.6-Dioxo-4.4-tetramethylen-5-cyan-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester ${}^{H_2C\cdot CH_2}_{H_2C\cdot CH_2}>C<^{CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO}_{CH(CN)\text{———}CO}>NH$ (Syst. Nr. 3369) (K., SP.).

Äthylester-nitril, Cyclopentylidencyanessigsäure-äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_5H_8:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 342). Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther Cyclopentylcyanessigsäure-äthylester (S. 524) und Dicyclopentyl-bis-cyanessigsäure-(1.1′)-diäthylester (S. 729) (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2012, 2021). Bei längerem Aufbewahren mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol bei Zimmertemperatur und Kochen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure erhält man Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) (S. 524) (V.; BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2599).

5. Dicarbonsäuren $C_9H_{12}O_4$.

1. *Δ¹-Cyclohexenylmalonsäure* $C_9H_{12}O_4 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH}{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit 30%iger wäßriger Kalilauge und etwas Alkohol (KON, SPEIGHT, *Soc.* **1926**, 2733). — Prismen (aus Äthylacetat + Petroläther oder aus Wasser). F: 150° (Zers.). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in Δ^1-Cyclohexenylessigsäure (S. 32) über. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Adipinsäure, bei der Ozonspaltung Methyl-Δ^1-cyclopentenyl-keton. — $Ag_2C_9H_{10}O_4$.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_4 = C_6H_9\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Malonsäure-diäthylester mit Cyclohexanon und Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid-Anilin (KON, SPEIGHT, *Soc.* **1926**, 2733). Aus Δ^1-Cyclohexenylmalonsäure durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz (K., SP.; vgl. HUGH, K., *Soc.* **1930**, 780; K., LING, *Soc.* **1934**, 597, 599) oder durch Behandlung mit alkoh. Schwefelsäure in der Kälte oder mit gesättigter alkoholischer Salzsäure bei Siedetemperatur (K., SP.; vgl. K., L.). — Kp_{20}: 160°; $D_4^{22,5}$: 1,0442; $n_D^{22,5}$: 1,4647 (K., SP.). — Liefert bei der Ozonisierung in Chloroform und Zersetzung des Ozonids mit siedender verdünnter Schwefelsäure Methyl-Δ^1-cyclopentenyl-keton (K., SP.). Gibt beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung und Methyljodid und nachfolgenden Verseifen Methyl-[Δ^1-cyclohexenyl]-malonsäure (S. 563) (K., SP.).

Äthylester-chlorid $C_{11}H_{15}O_3Cl = C_6H_9\cdot CH(COCl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch partielle Verseifung von Δ^1-Cyclohexenylmalonsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Thionylchlorid (JUPP, KON, LOCKTON, *Soc.* **1928**, 1642). — Kp_{19}: 151°.

Mononitril, Δ¹-Cyclohexenylcyanessigsäure $C_9H_{11}O_2N = C_6H_9\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$ (H 776). Ist als Cyclohexylidencyanessigsäure (s. u.) zu formulieren (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2142).

Äthylester-nitril, Δ¹-Cyclohexenylcyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_9\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 776). Ist als Cyclohexylidencyanessigsäure-äthylester (s. u.) zu formulieren (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2142; vgl. a. LAPWORTH, MCRAE, *Soc.* **121**, 2744; BIRCH, KON, NORRIS, *Soc.* **123**, 1368; HUGH, KON, *Soc.* **1930**, 775; KON, LING, *Soc.* **1934**, 596).

2. *Δ²-Cyclohexenylmalonsäure* $C_9H_{12}O_4 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CO_2H)_2$ (H 776). F: 164° (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 103; *C.* **1926** I, 81).

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_4 = C_6H_9\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 776). Kp_3: 150—152° (BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 103; *C.* **1926** I, 81).

3. *Cyclohexylidenmalonsäure* $C_9H_{12}O_4 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C:C(CO_2H)_2$.

Mononitril, Cyclohexylidencyanessigsäure $C_9H_{11}O_2N = C_6H_{10}:C(CN)\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der H 776 als [Cyclohexen-(1)-yl]-cyanessigsäure aufgeführten Verbindung zu (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2142). — *B.* Durch Kondensation von Cyclohexanon mit Cyanessigester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung und nachfolgende Verseifung (K., L., *Soc.* **1929**, 2148; vgl. HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93** [1908], 1956, 1958). — F: 109°. — Gibt bei der Destillation unter 50 mm Druck (übereinstimmend mit älteren Angaben) Δ^1-Cyclohexenylacetonitril. Bei der Oxydation mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung entsteht Cyclohexanon.

Äthylester-nitril, Cyclohexylidencyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_{10}:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Diese Konstitution kommt der H 776 als [Cyclohexen-(1)-yl]-cyanessigsäure-äthylester beschriebenen Verbindung zu (vgl. LAPWORTH, MCRAE, *Soc.* **121**, 2744; BIRCH, KON, NORRIS, *Soc.* **123**, 1368; KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2142; HUGH, KON, *Soc.* **1930**, 777; KON, LING, *Soc.* **1934**, 596). — *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von Cyclohexylidencyanessigsäure mit Chlorwasserstoff bei 0° (KA., LI., *Soc.* **1929**, 2148). — Kp_{33}: 154—155° (KA., LI.); Kp_{18}: 151° (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2023, 2031); Kp_{10}: 151° (B., KON, N.). $D_4^{17,5}$: 1,0560 (KA., LI.); $D_4^{19,5}$: 1,0539 (B., KON, N.); $D_4^{18,5}$: 1,0570; $D_4^{61,1}$: 1,0211; $D_4^{85,4}$: 1,0030 (V.). Oberflächenspannung bei 18,1°: 38,04, bei 61,8°: 33,73, bei 85°: 31,38 dyn/cm (V.). $n_D^{17,5}$: 1,4975 (KA., LI.); n_D^{18}: 1,4974 (V.); $n_D^{19,5}$: 1,4967 (B., KON, N.). Leicht löslich in konzentrierter wäßriger Kaliumcyanid-Lösung, löslich in verd. $NaHSO_3$-Lösung (LA., MCR.). — Gibt bei der Ozonspaltung Cyclohexanon (LAPWORTH, MCRAE). Bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther entstehen Cyclohexylcyanessigsäure-äthylester (S. 526) und Dicyclohexyl-bis-cyanessigsäure-(1.1')-diäthylester (Syst. Nr. 1023) (VOGEL). Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung und Methyljodid auf dem Wasserbad α-[Δ^1-Cyclohexenyl]-α-cyan-propionsäure-äthylester (S. 526) (BIRCH, KON, NORRIS). Bei der Einw. von Kaliumcyanid in verd. Alkohol und nachfolgenden Hydrolyse mit 75%iger Schwefelsäure oder konz. Salzsäure bildet sich Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) (S. 563) (ROTHSTEIN, THORPE, *Soc.* **1926**, 2015; V.; vgl. a. LA., MCR.).

Kondensiert sich mit Cyanessigsäureäthylester und alkoh. Ammoniak zu 2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-3.5-dicyan-piperidin $H_2C\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{CH(CN)\cdot CO}_{CH(CN)\cdot CO}\rangle NH$ (Syst. Nr. 3369) (B., KON, N.).

Dinitril, Cyclohexylidenmalonitril $C_9H_{10}N_2 = C_6H_{10}{:}C(CN)_2$. *B.* Bei der Kondensation von Cyclohexanon mit Malonitril in Gegenwart von etwas Piperidin (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* **50**, 2828). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Isopropylalkohol). F: 173,5° bis 174,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform und Methylacetat, löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Äther, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Wasser.

4. ***Cyclopentylidenbernsteinsäure*** $C_9H_{12}O_4 = {}^{H_2C\cdot CH_2}_{H_2C\cdot CH_2}\rangle C{:}C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 777; E I 342).

E I 342, Z. 12 v. u. statt „β-Brom-γ-cyclopentyl-paraconsäure" lies „β-Brom-γ.γ-tetramethylen-paraconsäure".

Z. 11—10 v. u. statt „γ-Cyclopentyl-paraconsäure" lies „γ.γ-Tetramethylen-paraconsäure".

5. ***Methyl-[Δ¹-cyclopentenyl]-malonsäure, α-[Δ¹-Cyclopentenyl]-isobernsteinsäure*** $C_9H_{12}O_4 = {}^{H_2C\cdot CH}_{H_2C\cdot CH_2}\rangle C\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von Cyclopentylidenmalonsäure-diäthylester mit Natriummethylat-Lösung und Methyljodid und Verseifen des entstandenen Esters (KON, SPEIGHT, *Soc.* **1926**, 2729, 2732). — Nadeln (aus Äthylacetat + Benzol), Tafeln (aus Wasser). F: 136,5° (Zers.).

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_4 = C_5H_7\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (KON, SPEIGHT, *Soc.* **1926**, 2732). — Kp_{20}: 150°. D_4^{22}: 1,0346. n_D^{22}: 1,4585. — Liefert bei der Ozonisierung in feuchtem Chloroform und Zersetzung des entstandenen Ozonids mit verd. Schwefelsäure Glutaraldehydsäure. Beim Aufbewahren mit Natriumäthylat-Lösung bei 35° bilden sich α-[Δ¹-Cyclopentenyl]-propionsäure-äthylester (S. 34) und Diäthylcarbonat.

Äthylester-nitril, α-[Δ¹-Cyclopentenyl]-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_5H_7\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Methylierung von Cyclopentylidencyanessigsäureäthylester (BIRCH, KON, *Soc.* **123**, 2443). — Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung bei 35° α-Cyclopentyliden-propionsäure-nitril (S. 35).

6. ***[Cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)]-cyclopentan-spiran-(1.1'), 1.1-Tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)***, Cyclopentanspirocyclopropandicarbonsäure-(2.3) $C_9H_{12}O_4 = {}^{H_2C\cdot CH_2}_{H_2C\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{CH\cdot CO_2H}_{CH\cdot CO_2H}$.

a) cis-Form. *B.* Neben der trans-Form (s. u.) und anderen Verbindungen beim Erhitzen von Cyclopentan-[essigsäure-(1)-äthylester]-bromessigsäure-(1) mit ca. 55%iger wäßriger Kalilauge oder von Cyclopentan-essigsäure-(1)-bromessigsäure-(1)-diäthylester mit ca. 22%iger wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BECKER, THORPE, *Soc.* **117**, 1584, 1587). In geringer Menge neben der trans-Form beim Kochen des Dinitrils (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* **121**, 1835). Bei der Destillation der trans-Form unter vermindertem Druck und Zersetzung des entstandenen Anhydrids mit Wasser (BE., TH., *Soc.* 117, 1588). — Prismen (aus Wasser). F: 170°; leichter löslich in Wasser als die trans-Form (BE., TH.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit 5%iger Salzsäure auf 200° (BE., TH.). — Das Monoanilid $C_{15}H_{17}O_3N$ schmilzt bei 191° bis 192° (BI., TH.).

b) trans-Form. *B.* s. o. bei der cis-Form. — Tafeln (aus Wasser). F: 211° (BECKER, THORPE, *Soc.* 117, 1835). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser in die cis-Form über (BE., TH.). Ist gegen alkal. Permanganat-Lösung in der Kälte beständig (BE., TH.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit 5%iger Salzsäure auf 200° (BE., TH.). — Das Dianilid $C_{21}H_{22}O_2N_2$ schmilzt bei 289° (BE., TH.). — $Ag_2C_9H_{10}O_4$. Krystallpulver (BE., TH.).

Dinitril, 1.1-Tetramethylen-2.3-dicyan-cyclopropan $C_9H_{10}N_2 = C_7H_{10}(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1-Tetramethylen-2.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(2) mit etwas Wasser im Rohr auf 180° (BIRCH, THORPE, *Soc.* **121**, 1834). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 43°. Kp_{13}: 186°. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge viel trans- und sehr wenig cis-1.1-Tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3).

7. ***Di-cyclobutan-(1.1')-spiran-dicarbonsäure-(3.3'), symm. Spiroheptan-dicarbonsäure*** $C_9H_{12}O_4 = HO_2C\cdot HC<\frac{CH_2}{CH_2}>C<\frac{CH_2}{CH_2}>CH\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Brucin (BACKER, SCHURINK, *Versl. Akad. Amsterdam* **37**, 384; *R.* **50** [1931], 928). — $[\alpha]_D$: $+0{,}9^0$ (Äther). Sehr schwer löslich in Wasser. — Ammoniumsalz. $[\alpha]_{656,3}$: $+0{,}9^0$; $[\alpha]_D$: $+1{,}1^0$; $[\alpha]_{546,1}$: $+1{,}2$; $[\alpha]_{486,1}$: $+1{,}6^0$ (Wasser; c = 6). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_9H_{12}O_4 + 6\,H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 133°. Löst sich in kaltem Wasser zu weniger als 1%.

b) Inaktive Form (H 777; E I 343). Bei der Darstellung aus Pentaerythrit-tetrabromhydrin (H 777) läßt sich die Ausbeute durch Anwendung von 1 Mol Malonester und 1 Atom Natrium auf 75—80% erhöhen (BACKER, SCHURINK, *Versl. Akad. Amsterdam* **37**, 384; *C.* **1928** II, 355; *R.* **50** [1931], 926). — Nadeln (aus Wasser oder Äthylacetat). F: 212° (B., SCH., *R.* **50**, 927). — Läßt sich durch Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten.

E I 343, Z. 13 v. o. statt „290°" lies „209°".

8. ***Bicyclo-[1.2.2]-heptan-dicarbonsäure-(2.3), 3.6-Methylen-hexahydrophthalsäure*** $C_9H_{12}O_4$, Formel I.

a) cis-endo-Form $C_9H_{12}O_4$, Formel II [1]). Zur Konfiguration vgl. ALDER, STEIN, *A.* **504** [1933], 222, 235. — *B.* Bei der Hydrierung von cis-endo-3.6-Methylen-Δ^4-tetrahydrophthalsäure in Gegenwart von kolloidem Palladium in sodaalkalischer Lösung (DIELS, ALDER, *A.* **470**, 103, 112). — Krystalle (aus Wasser). F: 160—161° (D., A.). — Lagert sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180—190° in die trans-Form (s. u.) um (D., A.). Gibt bei kurzer Einw. von Acetylchlorid [cis-endo-3.6-Methylen-hexahydrophthalsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 2477) (D., A.).

I. $H_2C—CH—CH\cdot CO_2H$ / CH_2 / $H_2C—CH—CH\cdot CO_2H$ II. (CH_2; H, CO_2H, H, CO_2H) III. (CH_2; CO_2H, H, CO_2H, H) IV. (CH_2; CO_2H, H, H, CO_2H)

b) trans-Form $C_9H_{12}O_4$, Formel IV. *B.* s. o. bei der cis-endo-Form. — Krystalle (aus Wasser). F: 194—195° (DIELS, ALDER, *A.* **460**, 113). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln.

6. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_4$.

1. ***Cycloheptylidenmalonsäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = \frac{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}>C:C(CO_2H)_2$.

Mononitril, Cycloheptylidencyanessigsäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_7H_{12}:C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Kondensation von Cycloheptanon mit Natriumcyanessigester und folgenden Verseifung (DICKENS, HORTON, THORPE, *Soc.* **125**, 1839). — Nadeln (aus Petroläther). F: 91°.

Äthylester-nitril, Cycloheptylidencyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_7H_{12}:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Cycloheptanon mit Cyanessigester in Gegenwart von Piperidin (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2024, 2031). — Kp_{12}: 160°. $D_4^{16,3}$: 1,0564; $D_4^{18,6}$: 1,0534; $D_4^{61,3}$: 1,0219; $D_4^{85,6}$: 1,0037. Oberflächenspannung bei 18,6°: 37,70, bei 62°: 33,60, bei 85,4°: 31,37 dyn/cm. $n_D^{18,6}$: 1,5003. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther Cycloheptylcyanessigsäure-äthylester (S. 531) und Dicycloheptyl-bis-cyanessigsäure-(1.1')-diäthylester (S. 729). Bei der Einw. von Kaliumcyanid in verd. Alkohol und nachfolgenden Hydrolyse mit konz. Salzsäure bildet sich Cycloheptan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) (S. 531).

2. ***Cyclohexylidenbernsteinsäure, γ.γ-Pentamethylen-itaconsäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α.α-Pentamethylen-aconitsäure-anhydrid $H_2C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\frac{C(CO_2H):CH}{CO—O—CO}$ (Syst. Nr. 2620) oder der daraus beim Kochen mit Wasser entstandenen, nicht rein erhaltenen Säure mit Wasser im Rohr auf ca. 200° (INGOLD, SEELEY, THORPE, *Soc.* **123**, 863, 866). — Nadeln (aus Wasser). F: 175°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung in der Kälte.

[1]) Die diastereoisomere cis-exo-Form (Formel III) wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von ALDER, STEIN (*A.* **504**, 222, 235, 243) beschrieben.

3. ***Methyl-[Δ^1-cyclohexenyl]-malonsäure*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH}{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Umsetzung von Δ^1-Cyclohexenylmalonsäure-diäthylester mit Natriummethylat-Lösung und Methyljodid und nachfolgende Verseifung (KON, SPEIGHT, *Soc.* **1926**, 2729, 2734). — Nadeln (aus Äthylacetat + Benzol). F: 155° (Zers.).

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_4 = C_6H_9\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (KON, SPEIGHT, *Soc.* **1926**, 2734). — Kp_{16}: 152—154°. $D_4^{19,8}$: 1,0372. $n_D^{19,8}$: 1,4675. — Bleibt beim Aufbewahren mit Natriumäthylat-Lösung bei 35° unverändert.

Äthylester-nitril, α-[Δ^1-Cyclohexenyl]-α-cyan-propionsäure-äthylester, Methyl-[Δ^1-cyclohexenyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_9\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Cyclohexylidencyanessigsäure-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung und Methyljodid auf dem Wasserbad (BIRCH, KON, NORRIS, *Soc.* **123**, 1368, 1373). — Kp_9: 133°; D_4^{20}: 1,0478; n_D^{20}: 1,4782 (B., K., N.). — Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung bei 35° α-Cyclohexyliden-propionitril und Diäthylcarbonat (B., K., N.; B., K., *Soc.* **123**, 2442, 2446).

4. ***[2-Methyl-cyclohexyliden]-malonsäure*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2 - CH_2}>C:C(CO_2H)_2$.

Mononitril, [2-Methyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_9:C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von 1-Methyl-cyclohexanon-(2) mit Cyanessigester in Natriumäthylat-Lösung und nachfolgende Verseifung (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2152). — Nadeln (aus Benzol). F: 106—107°. — Liefert bei der Destillation 1-Methyl-cyclohexen-(1 oder 2)-essigsäure-(2)-nitril (S. 37).

5. ***[3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyl]-malonsäure*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{CH_2 - CH_2}>CH\cdot CH(CO_2H)_2$.

[1-Brom-3-methyl-Δ^2-cyclohexenyl]-bromcyanessigsäure-methylester $C_{11}H_{13}O_2NBr_2$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{CH_2 - CH_2}>CBr\cdot CBr(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$.

a) Niedrigerschmelzende Form, Dibromid des niedrigerschmelzenden [3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylesters. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf niedrigerschmelzenden [3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester in kaltem Chloroform (FARMER, ROSS, *Soc.* **1926**, 1576). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 65°. — Gibt bei Einw. von Diäthylamin leicht Bromwasserstoff ab.

b) Höherschmelzende Form, Dibromid des höherschmelzenden [3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylesters. *B.* Analog der niedrigerschmelzenden Form (FARMER, ROSS, *Soc.* **1926**, 1576). — Prismen (aus Alkohol + Petroläther). F: 77°. — Gibt bei Behandlung mit Diäthylamin leicht Bromwasserstoff ab.

6. ***[4-Methyl-cyclohexyliden]-malonsäure*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C:C(CO_2H)_2$.

Nitril, [4-Methyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_9:C(CN)\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der H 778 als [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-cyanessigsäure beschriebenen Verbindung zu (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2144).

Äthylester-nitril, [4-Methyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_9:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Diese Konstitution kommt der H 778 als [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-cyanessigsäure-äthylester beschriebenen Verbindung zu (KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2144).

7. ***Cyclohexen-(1)-diessigsäure-(1.2), Δ^1-Tetrahydro-o-phenylendiessigsäure*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ | \qquad\qquad \| \\ H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Cyclohexen-(1)-essigsäure-(1)-malonsäure-(2) auf 215° (BAKER, *Soc.* **127**, 990). — Prismen (aus Benzol). F: 122°.

8. ***4.5-Dimethyl-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), 4.5-Dimethyl-Δ^4-tetrahydrophthalsäure*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ \| \qquad\qquad | \\ CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. cis-Form. *B.* Beim Behandeln von 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) mit Maleinsäureanhydrid in Benzol bei Zimmertemperatur und Erhitzen des gebildeten Anhydrids (Syst. Nr. 2477) mit der 10-fachen Menge Wasser (FARMER, WARREN, *Soc.* **1929**, 902). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt zwischen 180° und 192° unter teilweisem Übergang in das Anhydrid.

9. ***3-[Δ²-Cyclopentenyl]-propan-dicarbonsäure-(1.1), [β-(Δ²-Cyclopentenyl)-äthyl]-malonsäure*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $\begin{matrix} HC:CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kondensation von Natriummalonsäure-diäthylester mit 1-[β-Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) und nachfolgende Verseifung mit alkoh. Kalilauge (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793). — Krystalle (aus Benzol). — Liefert beim Erhitzen auf 150—155° γ-[Δ²-Cyclopentenyl]-buttersäure.

10. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-propan-dicarbonsäure-(1.1), Äthyl-[Δ²-cyclopentenyl]-malonsäure*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $\begin{matrix} HC{=}CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C(CO_2H)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt die Natriumverbindung des Δ²-Cyclopentenylmalonsäure-diäthylesters mit Äthylbromid in Toluol auf ca. 90° und verseift den entstandenen Ester erst mit methylalkoholischer, dann mit isoamylalkoholischer Kalilauge bei 130° (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* **49**, 519, 520). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol + Äther). F: 156° (Zers.) bei langsamem Erhitzen (6°/Min.). Löst sich in ca. 10 Tln. siedendem Wasser. — Geht oberhalb des Schmelzpunktes in α-[Δ²-Cyclopentenyl]-buttersäure über. — Läßt sich mit Thymolphthalein als Indikator titrieren.

11. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-dicarbonsäure-(1.3), Dehydrocamphersäure*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot C(CH_3)_2 \\ HC{-}{-}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form, Dehydro-d-camphersäure (H 778; E I 344). Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid Essigsäure-[dehydro-d-camphersäure]-anhydrid (BREDT, *A.* **437**, 11, 12). Bei längerem Erhitzen mit Acetylchlorid erhält man Dehydro-d-camphersäure-dichlorid und geringere Mengen Essigsäure-[dehydro-d-camphersäure]-anhydrid.

Essigsäure-[dehydro-d-camphersäure]-anhydrid, Dehydrocamphersäurediacetat $C_{14}H_{18}O_6$ = $(CH_3)_3C_5H_3(CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dehydro-d-camphersäure mit Acetanhydrid (BREDT, *A.* **437**, 11, 12). — Gallertartige sirupöse Masse, die bei wochenlangem Aufbewahren an der Luft erstarrt. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen auf 150° unter vermindertem Druck in Acetanhydrid und polymeres Dehydrocamphersäureanhydrid $(C_{20}H_{24}O_6)_x$ (gelblich, amorph; fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln), das bei weiterem Erhitzen auf 150—210° unter 11 mm Druck in Isodehydrocamphersäureanhydrid (Syst. Nr. 2477) übergeht.

Dehydro-d-camphersäure-dichlorid $C_{10}H_{12}O_2Cl_2$ = $(CH_3)_3C_5H_3(COCl)_2$ (E I 345). *B.* Bei längerem Erhitzen von Dehydro-d-camphersäure mit Acetylchlorid (BREDT, *A.* **437**, 10). — Beim Erhitzen mit dem Silbersalz der Dehydro-d-camphersäure in Äther im Rohr auf 100° entsteht eine amorphe, in Benzol lösliche Verbindung $(C_{20}H_{24}O_6)_x$.

12. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(4)-dicarbonsäure-(1.3), Isodehydrocamphersäure*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ HC{=}{=}CH \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 779; E I 345). *B.* Das Anhydrid (Syst. Nr. 2477) entsteht beim Erhitzen von polymerem Dehydrocamphersäureanhydrid (s. o.) unter 11 mm Druck auf 150—210° (BREDT, *A.* **437**, 13).

13. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot C{=}{=}C(CH_3) \\ H_2C\cdot CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$.

a) Linksdrehende Form. *B.* Neben der inaktiven Form und anderen Verbindungen beim Kochen von 4.4-Dibrom-1.1.6-trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester [erhalten aus rechtsdrehendem 1.1.6-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-methylester] mit Barytwasser oder Kalilauge (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* **1927**, 78, 85). — Tafeln (aus Ameisensäure). F: 215—216°. $[\alpha]_D^{25}$: —62° (Natriumsalz in Wasser). In organischen Lösungsmitteln leichter löslich als die inaktive Form. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,2—1,4) 3-Methyl-butan-tricarbonsäure-(1.2.3). Bei der Reduktion mit Natrium in Isoamylalkohol bildet sich 1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(3.5).

b) Inaktive Form. *B.* s. o. bei der linksdrehenden Form. Entsteht ferner beim Erhitzen von 3-Acetoxy-1.1.2-trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(3.5) auf den Schmelzpunkt (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* **1927**, 79, 84). In geringer Menge beim Behandeln von 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-dicarbonsäure-(3.5) mit PCl_5 (B., S., *Soc.* **1927**, 84). — Rhomboeder (aus Methanol), Nadeln (durch Sublimation). F: 257—258°. Sehr schwer löslich in Wasser, Chloroform, Äther und Benzol, löslich in heißem Methanol, Eisessig und Ameisensäure. — Gibt bei der Oxydation mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd bei 0° 4-Oxo-3.3-dimethyl-pentan-dicarbonsäure-(1.2) und eine Oxocarbonsäure $C_{10}H_{12}O_5$ (S. 565). Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,2 bis 1,4) 3-Methyl-butan-tricarbonsäure-(1.2.3). Reagiert

nicht mit Brom in Eisessig und mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur. Bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol bildet sich 1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(3.5).

Oxo-carbonsäure $C_{10}H_{12}O_5$. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Prismen (aus Salzsäure oder Aceton + Benzol). Erweicht bei 177°; F: 182—183° (BHAGVAT, SIMONSEN, *Soc.* **1927**, 80, 86). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äthylacetat und Aceton, schwer in Chloroform und Benzol. — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung bei Zimmertemperatur. Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung Bromoform und Tetrabromkohlenstoff. Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) bildet sich 3-Methyl-butan-tricarbonsäure-(1.2.3). Reagiert nicht mit Brom in Eisessig. — Gibt ein Oxim $C_{10}H_{13}O_5N$ (Tafeln mit $^1/_2H_2O$; wird bei 100° nicht wasserfrei, zersetzt sich bei 214°) und ein Semicarbazon $C_{11}H_{15}O_5N_3$ (mikroskopische Prismen aus verd. Alkohol; zersetzt sich bei 241°). — Die Salze sind in Wasser leicht löslich.

14. *1.1-Dimethyl-3-[β-carboxy-propenyl]-cyclopropan-carbonsäure-(2)*

$C_{10}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C<\begin{matrix}CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H \\ |\\ CH\cdot CO_2H\end{matrix}$. Rechtsdrehende trans-Form, d-trans-Chrysanthemumdicarbonsäure, Chrysanthemumdicarbonsäure. *B.* Aus dem Semicarbazon des Pyrethrins II (S. 566) beim Aufbewahren mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge bei 0° oder mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge erst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 196, 207). Beim Verseifen von Chrysanthemumdicarbonsäure-monomethylester (s. u.) (ST., R., *Helv.* 7, 209; vgl. FUJITANI, *Ar. Pth.* **61** [1909], 57). — Chloroformhaltige Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). Gibt das Chloroform im Vakuum bei 65° ab (ST., R.). F: 164° (F.; ST., R.). $[\alpha]_D^{17}$: +72,8° (Methanol; c = 8,5) (ST., R.). Mit Wasserdampf nicht flüchtig (ST., R.). — Läßt sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren; bei langsamem Destillieren unter Atmosphärendruck bilden sich 1.1-Dimethyl-3-propenyl-cyclopropan-carbonsäure-(2) (S. 41) und andere Produkte (ST., R.). Wird durch Permanganat in alkal. Lösung sofort oxydiert (ST., R.). Gibt bei der Ozonspaltung in Chloroform l-trans-Caronsäure (S. 519) und ein stechend riechendes Öl, das beim Erhitzen in Brenztraubensäure übergeht (ST., R.). Läßt sich nicht hydrieren (ST., R.). Addiert Brom nur langsam (ST., R.). — Das Dianilid schmilzt bei 204—205° (ST., R., *Helv.* 7, 208).

Chrysanthemumdicarbonsäure-monomethylester $C_{11}H_{16}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2H)\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge auf das Semicarbazon des Pyrethrins II (S. 566) bei 0° (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 196, 208). — Dickflüssiges Öl. $Kp_{0,3}$: 129—130°. $[\alpha]_D^{18}$: +103,9° (Tetrachlorkohlenstoff; c = 9). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. — Wird nach 3-jährigem Aufbewahren sehr zähflüssig und zeigt dann einen etwas höheren Siedepunkt. Reduziert Permanganat sofort. Liefert bei der Ozonspaltung in Chloroform l-trans-Caronsäure, eine stechend riechende Flüssigkeit, die beim Erhitzen Brenztraubensäure-methylester gibt, und harzige Produkte.

Über einen durch Erhitzen von Chrysanthemumdicarbonsäure mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung erhaltenen Monomethylester vgl. STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 210.

Chrysanthemumdicarbonsäure-dimethylester $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben dem Monomethylester bei der Einw. von kalter wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge auf das Semicarbazon des Pyrethrins II (S. 566) (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 196, 210). — Nicht rein erhalten. Kp_{16}: 149°; $Kp_{0,25}$: 87—88°. Ist rechtsdrehend.

Pyrethrolon-Derivat des Chrysanthemumdicarbonsäure-monomethylesters, Pyrethrin II $C_{22}H_{28}O_5$, s. nebenstehende Formel. Ist nicht einheitlich; zur Zusammensetzung, Konstitution und Einheitlichkeit des Pyrethrolon-Anteils vgl. die bei Pyrethrolon (E II 8, 134) zitierte Literatur.

$$(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ | \\ CH\cdot CO_2\cdot HC\cdot C(CH_3) \\ \quad\; | \\ \quad H_2C \quad\; CO\end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH:CH_2$$

— *V.* Im dalmatinischen Insektenpulver, den gemahlenen Blütenköpfen von Chrysanthemum cinerariifolium Bocc. (= Pyrethrum cinerariifolium Trev.) (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 183; GNADINGER, CORL, *Am. Soc.* **51**, 3055). — *B.* Bei längerem Aufbewahren von Pyrethrolon mit Chrysanthemumdicarbonsäure-methylester-chlorid (S. 566) in Gegenwart von Chinolin in Benzol unter Kühlung (ST., R., *Helv.* 7, 452). — Viscose Flüssigkeit ohne charakteristischen Geruch. Ein durch Synthese erhaltenes Präparat zeigte $Kp_{0,17}$: 195°; $[\alpha]_D^{19}$: +27° (Äther; c = 6) (ST., R., *Helv.* 7, 452), ein aus Chrysanthemumblüten isoliertes Pyrethrin II dagegen $[\alpha]_D^{20}$: —6,0° (Äther; c = 6) (LA FORGE, HALLER, *Am. Soc.* **57** [1935], 1893). — Reduziert alkal. Kupferlösung (GN., C.). — Insecticide Wirkung: ST., R., *Helv.* 7, 453; GN., C.; TATTERSFIELD, HOBSON, GIMINGHAM, *J. agric. Sci.* **19**, 270; *C.* **1929** II, 3056. — Bestimmung von „Pyrethrin" (= Pyrethrin I und II) in Insektenpulver s. bei Pyrethrin I, S. 46.

Semicarbazon des Pyrethrins II $C_{23}H_{31}O_5N_3 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3):CH \cdot C_3H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_5H_3(CH_3)(C_3H_7):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Pyrethrin II und Semicarbazidhydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 452). — Nicht rein erhalten. Amorph [1]). — Liefert beim Aufbewahren mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge bei 0° Pyrethrolon-semicarbazon (E II 8, 136), Chrysanthemumdicarbonsäure, ihren Monomethylester und Dimethylester sowie ein bei ca. 300° schmelzendes Semicarbazon (ST., R., *Helv.* 7, 196, 207, 208, 210, 452).

Chrysanthemumdicarbonsäure-methylester-chlorid $C_{11}H_{15}O_3Cl = (CH_3)_2C_3H_2(COCl) \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Chrysanthemumdicarbonsäure-monomethylester mit Thionylchlorid in Petroläther (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 209). — Öl. $Kp_{0,5}$: 114°.

Chrysanthemumdicarbonsäure-dichlorid $C_{10}H_{12}O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_3H_2(COCl) \cdot CH:C(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Beim Kochen von Chrysanthemumdicarbonsäure mit Thionylchlorid in Chloroform (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 208). — Krystalle (aus Petroläther). F: 48—50°. Kp_{12}: 151°.

15. ***[Cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)]-cyclohexan-spiran-(1.1'), 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)***, Cyclohexanspirocyclopropan-2.3-dicarbonsäure $C_{10}H_{14}O_4 = H_2C\langle{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}\rangle C\langle{CH \cdot CO_2H \atop CH \cdot CO_2H}$.

a) Höherschmelzende Form, trans-1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (E I 347). *B.* Neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form beim Kochen des Dinitrils (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* 119, 1325, 1326). Beim Behandeln von 1.1-Pentamethylen-2.3-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-imid (Syst. Nr. 3369) mit konz. Kalilauge, zuletzt unter Erwärmen (B., G., K., *Soc.* 119, 1328). — F: 238°.

b) Niedrigerschmelzende Form, cis-1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (E I 347). *B.* s. im vorangehenden Abschnitt (vgl. BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* 119, 1326).

Dinitril, 1.1-Pentamethylen-2.3-dicyan-cyclopropan $C_{10}H_{12}N_2 = C_8H_{12}(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1-Pentamethylen-2.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(2) mit Wasser im Rohr auf 180—200° (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* 119, 1325). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 86°. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge trans-1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) und geringe Mengen der entsprechenden cis-Verbindung.

16. ***Bicyclo-[0.1.4]-heptan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(1)*** $C_{10}H_{14}O_4 = {H_2C \cdot CH_2 \cdot C \text{—} CH_2 \cdot CO_2H \atop H_2C \cdot CH_2 \cdot CH} \rangle CH \cdot CO_2H$. Eine von BAKER (*Soc.* 127, 989) so formulierte Verbindung (F: 186°) ist als Lacton der Cyclohexanol-(1)-diessigsäure-(1.2) (Syst. Nr. 2619) erkannt (vgl. BAKER, *Soc.* 127, 1682).

17. ***Bicyclo-[0.3.3]-octan-dicarbonsäure-(2.4), Pentalan-dicarbonsäure-(1.3)*** [2])
$C_{10}H_{14}O_4 = H_2C\langle{CH_2 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \atop CH_2 \cdot CH \cdot CH(CO_2H)}\rangle CH_2$.

a) ***Höherschmelzende Form, cis-Pentalan-dicarbonsäure-(1.3)*** („Säure D") $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{12}(CO_2H)_2$. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. ALDER, STEIN, *A.* 485 [1931], 231. — *B.* Aus 5-Oxo-4.7-methylen-oktahydroinden (Ketotetrahydrodicyclopentadien; E II 7, 133) beim Behandeln mit Permanganat in alkal. Lösung (BERGEL, WIDMANN, *A.* 467, 83) oder mit konz. Salpetersäure in der Kälte (A., ST., *A.* 485, 244; vgl. WIELAND, B., *A.* 446, 24). — Nadeln (aus Wasser). F: 230° (A., ST.), 232° (B., WID.).

Dimethylester $C_{12}H_{18}O_4 = C_8H_{12}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von cis-Pentalan-dicarbonsäure-(1.3) mit Diazomethan in Äther (BERGEL, WIDMANN, *A.* 467, 84). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 77,5—78° (B., WID.). — Liefert beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung trans-Pentalan-dicarbonsäure-(1.3) (B., WID.; vgl. ALDER, STEIN, *A.* 485 [1931], 231).

b) ***Niedrigerschmelzende Form, trans-Pentalan-dicarbonsäure-(1.3)*** („Säure C") $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{12}(CO_2H)_2$. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. ALDER,

[1]) HALLER, LA FORGE (*Am. Soc.* 59 [1937], 1679) fanden für das Semicarbazon eines aus Chrysanthemumblüten isolierten Pyrethrins II den Schmelzpunkt 163—164°.

[2]) Bezifferung der von Pentalan abgeleiteten Namen nach A. M. PATTERSON, L. T. CAPELL, The Ring Index [New York 1940], Nr. 667 (vgl. a. ALDER, STEIN, *A.* 485 [1931], 232):
$H_2C^5\langle{{}^6CH_2\text{—}CH\text{—}CH_2{}^1 \atop {}^4CH_2\text{—}CH\text{—}CH_2{}^3}\rangle {}^2CH_2$.

STEIN, *A.* **485** [1931], 231. — *B.* Beim Kochen von cis-Pentalan-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester mit Natriummethylat-Lösung (BERGEL, WIDMANN, *A.* **467**, 84). — Krystalle (aus Wasser). F: 178° (B., WID.). — Bei der Veresterung mit Diazomethan in Äther entsteht ein Öl (Kp_{15}: 120°), das beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung harzige saure Produkte liefert (B., WID.).

18. ***Bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(3), 3.6-Methylen-hexahydrohomophthalsäure*** („Säure B") $C_{10}H_{14}O_4$, s. untenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ALDER, STEIN, *A.* **485** [1931], 227, 232 Anm. 2. — *B.* Bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf Dihydrodicyclopentadien (E II **5**, 330) in Aceton (BERGEL, WIDMANN, *A.* **467**, 85). Beim Behandeln der Dihydrodicyclopentadienglykole vom Schmelzpunkt 80° und 118° (E II **6**, 763) mit gesättigter wäßriger Permanganat-Lösung unter Eiskühlung (WIELAND, BERGEL, *A.* **446**, 26, 27). — Krystalle (aus Wasser). F: 133,5° (WIE., B.; B., WID.), 137° (A., ST.). Leicht löslich in Benzin (Kp: 90—115°) (B., WID.). — Verharzt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr zum großen Teil (WIE., B.).

$$\begin{array}{l} H_2C—CH—CH\cdot CO_2H \\ \quad\;\; | \quad\; CH_2 \quad | \\ H_2C—CH—CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{array}$$

Dimethylester $C_{12}H_{18}O_4 = C_7H_{10}(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Diazomethan in Äther (WIELAND, BERGEL, *A.* **446**, 27; B., WIDMANN, *A.* **467**, 83). — Kp_{13}: 134—135° (WIE., B.). — Gibt beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung eine krystallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 110° (B., WID.).

7. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_4$.

1. ***1-[Δ¹-Cyclohexenyl]-propan-dicarbonsäure-(1.1), Äthyl-[Δ¹-cyclohexenyl]-malonsäure*** $C_{11}H_{16}O_4 = H_2C{<}{CH_2\cdot CH \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, Äthyl-[Δ¹-cyclohexenyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_9\cdot C(C_2H_5)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Cyclohexylidencyanessigsäure-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung und Äthyljodid (I. G. Farbenind., D.R.P. 442655; *C.* **1927** I, 2951; *Frdl.* **15**, 1474; MCRAE, MANSKE, *Soc.* **1928**, 486). — Kp_{22}: 168° (McR., M.); Kp_4: 125° (I. G. Farbenind.). — Gibt beim Behandeln mit Ozon in Chloroform, Erwärmen des Ozonids mit 6%iger Schwefelsäure und Kaliumferrocyanid auf dem Wasserbad und nachfolgenden Eindampfen mit Salpetersäure Adipinsäure (McR., M.). Entfärbt Brom (McR., M.). Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung auf 40° α-Cyclohexyliden-butyronitril (S. 42) (FARROW, KON, *Soc.* **1926**, 2134). Beim Kochen mit Guanidinsulfat in Natriumäthylat-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit siedender verdünnter Schwefelsäure erhält man 5-Äthyl-5-[Δ¹-cyclohexenyl]-barbitursäure (Syst. Nr. 3620) (I. G. Farbenind.).

2. ***1-[Δ²-Cyclohexenyl]-propan-dicarbonsäure-(1.1), Äthyl-[Δ²-cyclohexenyl]-malonsäure*** $C_{11}H_{16}O_4 = H_2C{<}{CH=CH \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{15}H_{24}O_4 = C_6H_9\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Äthylmalonsäure-diäthylesters und 3-Brom-cyclohexen-(1) in Alkohol (I. G. Farbenind., D.R.P. 442655; *C.* **1927** I, 2951; *Frdl.* **15**, 1473). — Kp_{12}: 149—151°. — Liefert beim Kochen mit Harnstoff in Natriumäthylat-Lösung 5-Äthyl-5-[Δ²-cyclohexenyl]-barbitursäure (Syst. Nr. 3620).

3. ***[3-Methyl-cyclohexyliden]-bernsteinsäure*** $C_{11}H_{16}O_4 = H_2C{<}{CH(CH_3)\cdot CH_2 \atop CH_2 —— CH_2}{>}C{:}C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 347).

E I 347, Z. 13—12 v. u. statt „γ-[3-Methyl-cyclohexyl]-paraconsäuren" lies „γ.γ-[β-Methyl-pentamethylen]-paraconsäuren".

Z. 12—11 v. u. statt „β-Brom-γ-[3-methyl-cyclohexyl]-paraconsäure" lies „β-Brom-γ.γ-[β-methyl-pentamethylen]-paraconsäure".

4. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-butan-dicarbonsäure-(1.1), Propyl-[Δ²-cyclopentenyl]-malonsäure*** $C_{11}H_{16}O_4 = {HC:CH \atop H_2C\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt die Natriumverbindung des Δ²-Cyclopentenylmalonsäure-diäthylesters mit Propylbromid in Toluol auf ca. 90° und verseift den entstandenen Ester zunächst mit methylalkoholischer, dann mit isoamylalkoholischer Kalilauge bei 130° (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* **49**, 519, 520). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 153° (Zers.). — Geht oberhalb des Schmelzpunktes in α-[Δ²-Cyclopentenyl]-n-valeriansäure über. — Läßt sich mit Thymolphthalein als Indikator titrieren.

5. ***2-Methyl-1-[Δ²-cyclopentenyl]-propan-dicarbonsäure-(1.1), Isopropyl-[Δ²-cyclopentenyl]-malonsäure*** $C_{11}H_{16}O_4 = {HC:CH \atop H_2C\cdot CH_2}{>}CH\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* **49**, 519, 520). — Krystalle (aus

Wasser oder Benzol + Äther). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 178° (Zers.). — Geht oberhalb des Schmelzpunktes in α-[Δ^2-Cyclopentenyl]-isovaleriansäure über. — Läßt sich mit Thymolphthalein als Indikator titrieren.

6. ***[Cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)]-cycloheptan-spiran-(1.1′), 1.1-Hexamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)***, Cycloheptanspirocyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) $C_{11}H_{16}O_4$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH\cdot CO_2H\\ CH\cdot CO_2H\end{matrix}$. trans-Form. *B.* Beim Kochen von Cycloheptan-[essigsäure-(1)-äthylester]-bromessigsäure-(1) mit 64%iger wäßriger Kalilauge (BAKER, INGOLD, *Soc.* 123, 125, 130). Beim Kochen von 2-Methoxy-1.1-hexamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (BAKER, *Soc.* 127, 1679, 1681). — Nadeln (aus Wasser oder Äther + Ligroin). F: 235° (B., I.). — Wird durch 5%ige Salzsäure bei 200° nicht verändert, durch 20%ige Salzsäure bei 240° vollständig zersetzt (B., I.). Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 240° in ein nicht näher beschriebenes Anhydrid über, das beim Behandeln mit heißem Wasser die trans-Form zurückliefert (B., I.).

8. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{18}O_4$.

1. ***5-[Δ^2-Cyclopentenyl]-pentan-dicarbonsäure-(1.1), [δ-(Δ^2-Cyclopentenyl)-butyl]-malonsäure*** $C_{12}H_{18}O_4$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1793). — Krystalle (aus Benzol). Liefert beim Erhitzen auf 150—155° ε-[Δ^2-Cyclopentenyl]-n-capronsäure.

Diäthylester $C_{16}H_{26}O_4$ = $C_5H_7\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation von Natriummalonester mit 1-[δ-Brom-butyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 50, 1792). — Kp_3: 152—155°. D_4^{20}: 1,0077. n_D^{20}: 1,4598.

2. ***1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-pentan-dicarbonsäure-(1.1), Butyl-[Δ^2-cyclopentenyl]-malonsäure*** $C_{12}H_{18}O_4$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog Propyl-[$\Delta^2$-cyclopentenyl]-malonsäure (S. 567) (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 519, 520). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 134° (Zers.). Löslich in ca. 50 Tln. siedendem Wasser, leicht löslich in heißem Benzol. — Geht oberhalb des Schmelzpunkts in α-[Δ^2-Cyclopentenyl]-n-capronsäure über. — Läßt sich mit Thymolphthalein als Indicator titrieren.

3. ***Dekahydronaphthalin-dicarbonsäure-(1.8), Dekahydronaphthalsäure*** $C_{12}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Hydrierung von Tetrahydronaphthalsäure in Gegenwart von Platin in Eisessig unter wiederholtem Schütteln mit Luft (CASARES, RANEDO, *An. Soc. españ.* 20, 523; *C.* 1924 I, 319). Entsteht in geringer Menge bei analoger Behandlung von Naphthalsäure (C., R., *An. Soc. españ.* 20, 524; *C.* 1924 I, 319). — Krystalle (aus Eisessig). F: ca. 213—215°; zersetzt sich bei 220°.

[Formel: HO_2C, CO_2H; H_2C—CH—CH—CH—CH_2 / H_2C—CH_2—CH—CH_2—CH_2]

Dimethylester $C_{14}H_{22}O_4$ = $C_{10}H_{16}(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Hydrierung von Tetrahydronaphthalsäure-dimethylester oder Naphthalsäure-dimethylester in Gegenwart von Platin in Eisessig unter wiederholtem Durchschütteln mit Luft (CASARES, RANEDO, *An. Soc. españ.* 20, 525; *C.* 1924 I, 319). — Krystalle (aus Essigester). F: 103—105°.

9. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{20}O_4$.

1. ***1-[Δ^1-Cyclohexenyl]-pentan-dicarbonsäure-(1.1), Butyl-[Δ^1-cyclohexenyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{20}O_4$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$.

Butyl-[Δ^1-cyclohexenyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{15}H_{23}O_2N$ = $C_6H_9\cdot C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclohexylidencyanessigsäure-äthylester mit Butyljodid in Alkohol (MCRAE, MANSKE, *Soc.* 1928, 486). — Kp_{15}: 163—164°. — Entfärbt Brom. Gibt beim Behandeln mit Ozon in Chloroform und Erwärmen des Ozonids mit 6%iger Schwefelsäure und Kaliumferrocyanid auf dem Wasserbad Adipinaldehydsäure und Butylcyanessigsäure-äthylester.

2. ***1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-hexan-dicarbonsäure-(1.1), n-Amyl-[Δ^2-cyclopentenyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{20}O_4$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{17}H_{28}O_4$ = $C_5H_7\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Δ^2-Cyclopentenylmalonsäure-diäthylesters und n-Amylbromid in siedendem Alkohol (ARVIN,

ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 2941). — Kp_3: 133—136°. D_4^{20}: 0,9981. n_D^{20}: 1,4580. — Liefert beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen auf 160—165° n-Amyl-[Δ^2-cyclopentenyl]-essigsäure.

3. ***Dekahydro-β-naphthylmalonsäure, Dekalyl-(2)-malonsäure*** $C_{13}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. trans-Form. *B.* Beim Kochen von trans-Dekalyl-(2)-cyanessigsäure-äthylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2013, 2027). — Krystalle (aus Benzol oder Aceton + Chloroform). F: 122° (Zers.).

$H_2C<\frac{CH_2\cdot CH\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH\cdot CH_2}>CH\cdot CH(CO_2H)_2$

Äthylester-nitril, trans-Dekalyl-(2)-cyanessigsäure-äthylester $C_{15}H_{23}O_2N = C_{10}H_{17}\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von trans-Dekahydronaphthyliden-(2)-cyanessigester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2013, 2026, 2029). — Kp_{14}: 186°. $D_4^{19,9}$: 1,0302; $D_4^{60,9}$: 1,0011; $D_4^{84,8}$: 0,9861. Oberflächenspannung bei 20,1°: 36,32, bei 60,8°: 32,81, bei 84,1°: 30,76 dyn/cm.

4. ***Dekahydronaphthalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2), Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)*** $C_{13}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$H_2C<\frac{CH_2\cdot CH\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH\cdot CH_2}>C<\frac{CO_2H}{CH_2\cdot CO_2H}$

a) ***cis-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)*** $C_{13}H_{20}O_4 = C_{10}H_{16}(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Ist wahrscheinlich ein Gemisch zweier cis-Formen (vgl. RAO, *Soc.* **1929**, 1959). — *B.* Beim Behandeln von cis-β-Dekalon-cyanhydrin (Syst. Nr. 1054) mit Natriumcyanessigester in Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit 25%iger Salzsäure (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* **59**, 2843). — Krystalle (aus Äther). F: 168—170° (Zers.). — Geht bei der Destillation mit Acetanhydrid in ein bei 97° schmelzendes Anhydrid über.

b) ***trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2) vom Schmelzpunkt 197°*** $C_{13}H_{20}O_4 = C_{10}H_{16}(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von [trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)]-imid vom Schmelzpunkt 210° mit Kalilauge (RAO, *Soc.* **1929**, 1960, 1967). Neben der bei 175° schmelzenden Form (s. u.) beim Behandeln von trans-Dekahydronaphthyliden-(2)-cyanessigsäure-äthylester mit alkoh. Kaliumcyanid-Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit 75%iger und anschließend mit ca. 60%iger Schwefelsäure (RAO, *Soc.* **1929**, 1959, 1965). Ein Gemisch der beiden Formen entsteht beim Behandeln von trans-β-Dekalon-cyanhydrin mit Natriumcyanessigester in Alkohol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* **59**, 2843; vgl. RAO, *Soc.* **1929**, 1959, 1960). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). Sintert bei 185°; F: 197° (Zers.) (R.). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Essigester (R.). — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder Kochen mit Essigsäureanhydrid in [trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)]-anhydrid vom Schmelzpunkt 94° (Syst. Nr. 2477) über (R.; vgl. H., W.). Ist beständig gegen siedende Kalilauge und Bromwasserstoffsäure (R.). — Gibt beim Erhitzen mit Resorcin und wenig konz. Schwefelsäure, Verdünnen der Lösung und Zusatz von Alkali eine karmesinrote, grün fluorescierende Lösung (R.).

Diäthylester $C_{17}H_{28}O_4 = C_{10}H_{16}(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure (RAO, *Soc.* **1929**, 1965). — Kp_{18}: 200°. $D_4^{20,5}$: 1,0495. $n_D^{20,5}$: 1,4759.

c) ***trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2) vom Schmelzpunkt 175°*** $C_{13}H_{20}O_4 = C_{10}H_{16}(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* s. o. beim Isomeren vom Schmelzpunkt 197°. — Nadeln und Tafeln (aus wäßr. Aceton). Sintert bei 160°; F: 175° (RAO, *Soc.* **1929**, 1959, 1960, 1966). — Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in [trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)]-anhydrid vom Schmelzpunkt 98° (Syst. Nr. 2477) über. Verhält sich gegen Resorcin und konz. Schwefelsäure wie das bei 197° schmelzende Isomere.

Monoamid $C_{13}H_{21}O_3N = C_{10}H_{16}(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von [trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)]-imid vom Schmelzpunkt 145° mit 25%iger Kalilauge (RAO, *Soc.* **1929**, 1967). — Tafeln (aus wäßr. Aceton). Sintert bei 210°; F: 217°.

5. ***„Norcedrendicarbonsäure"*** $C_{13}H_{20}O_4 = C_{11}H_{18}(CO_2H)_2$. Zur Konstitution vgl. die bei Cedren (E II **5**, 350) zitierte Literatur sowie NAVES, PAPAZIAN, PERROTTET, *Helv.* **26** [1943], 320; PLATTNER, KLÄUI, *Helv.* **26**, 1553. — *B.* Beim Behandeln von Norcedrenketosäure (Syst. Nr. 1285) mit Natriumhypobromit-Lösung unter Kühlung (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* **471**, 44, 60). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 209° (R., VAN M.). — Liefert beim Erwärmen mit Phosphortribromid und Brom Bromnorcedrendicarbonsäure (R., VAN M.). Gibt mit methylalkoholischer Schwefelsäure je nach den Bedingungen den niedrigerschmelzenden Monomethylester (R., VAN M.) oder den Dimethylester (TREIBS, *B.* **70** [1937], 2066).

Niedrigerschmelzender Monomethylester $C_{14}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_{11}H_{18} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von Norcedrendicarbonsäure mit 5 Tln. Methanol und 1 Tl. konz. Schwefelsäure (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* **471**, 60). — Krystalle (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 97° (R., VAN M.), 97—98° (TREIBS, *B.* **70** [1937], 2066), 98,5—99,5° (PLATTNER, KUSSEROW, KLÄUI, *Helv.* **25** [1942], 1354). — Verhalten bei der Elektrolyse in Natriummethylat-Lösung: R., VAN M., *A.* **471**, 68.

Höherschmelzender Monomethylester $C_{14}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_{11}H_{18} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch partielle Verseifung des Dimethylesters mit heißer 0,1 n-Kalilauge (TREIBS, *B.* **70** [1937], 2066) oder mit siedender 0,5 n-alkoholischer Kalilauge (PLATTNER, KUSSEROW, KLÄUI, *Helv.* **25** [1942], 1355). — Krystalle (aus Petroläther). F: 124° (T.), 130—131° (P., K., K.).

Dimethylester $C_{15}H_{24}O_4 = C_{11}H_{18}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Norcedrendicarbonsäure durch Kochen des Silbersalzes mit Methyljodid (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* **471**, 61), durch 5-stdg. Kochen mit 4 Tln. absol. Methanol und 1 Tl. absol. Schwefelsäure (TREIBS, *B.* **70** [1937], 2066) und durch Behandlung mit Diazomethan (PLATTNER, KUSSEROW, KLÄUI, *Helv.* **25** [1942], 1354). — $Kp_{0,4}$: 157° (R., VAN M.); Kp_{20}: 173° (T.). D^{20}: 1,079; n_D: 1,458; α_D: —38,8° (T.). D_4^{20}: 1,081; n_D^{20}: 1,4730; $[\alpha]_D^{23}$: —43,5° (Methanol; c = 1) (P., K., K.). — Gibt bei der partiellen Verseifung den höherschmelzenden Monomethylester (T.; P., K., K.; vgl. R., VAN M., *A.* **471**, 45). Liefert beim Erhitzen mit Methylmagnesiumjodid in Äther einen Methylester $C_{16}H_{28}O_3$ (s. u.).

Methylester $C_{16}H_{28}O_3 = (CH_3)_2C(OH) \cdot C_{11}H_{18} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Norcedrendicarbonsäure-dimethylester (s. o.) und aus Norcedrenketosäure-methylester (Syst. Nr. 1285) durch Einw. von Methylmagnesiumhalogenid in Äther (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* **471**, 69, 70). — $Kp_{0,3}$: 128° bis 130°; $Kp_{0,4}$: 135°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromessigsäure eine Säure, deren Silbersalz mit Methyljodid einen Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4$ (Kp_{12}: 165—170°; D_4^{19}: 1,107; n_D^{19}: 1,4752; α_D: +128,5°) liefert.

„Bromnorcedrendicarbonsäure" $C_{13}H_{19}O_4Br = C_{11}H_{17}Br(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Norcedrendicarbonsäure mit Phosphortribromid und Brom (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* **471**, 46, 61). — Krystalle (aus Methanol). F: 213—214°. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Natronlauge oder mit verd. Salzsäure eine ungesättigte Säure $C_{12}H_{18}O_2$ (S. 68).

10. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{22}O_4$.

1. ***1-Cyclohexyl-hexen-(5)-dicarbonsäure-(3.3), Allyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, Allyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-malonsäure*** $C_{14}H_{22}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit siedender konzentrierter alkoholischer Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Krystalle (aus Benzol oder Aceton). F: 95—96°. — Geht bei ca. 120° in Allyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure über.

Diäthylester $C_{18}H_{30}O_4 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von [β-Brom-äthyl]-cyclohexan mit Natrium-allylmalonsäure-diäthylester in Alkohol (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2937). — Kp_2: 142—145°. D_4^{25}: 0,9915. n_D^{25}: 1,4563.

2. ***4-Isohexyl-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), 4-Isohexyl-Δ⁴-tetra-hydrophthalsäure*** $C_{14}H_{22}O_4$ =

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H\end{array}$$

a) cis-Form. *B.* Das Anhydrid entsteht bei der Hydrierung von [cis-4-(δ-Methyl-γ-pentenyl)-Δ⁴-tetrahydrophthalsäure]-anhydrid in Gegenwart von kolloidem Palladium in Alkohol bei Zimmertemperatur (DIELS, ALDER, *A.* **470**, 65, 83). — Ist nicht näher beschrieben. Lagert sich beim Erhitzen mit überschüssiger 30%iger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° in die trans-Form (s. u.) um.

b) trans-Form. *B.* s. o. — Nadeln (aus Wasser). F: 169—170° (DIELS, ALDER, *A.* **470**, 83).

3. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-heptan-dicarbonsäure-(1.1), n-Hexyl-[Δ²-cyclo-pentenyl]-malonsäure*** $C_{14}H_{22}O_4$ =

$$\begin{array}{l}HC:CH \\ \quad | \\ H_2C \cdot CH_2\end{array}\!\!>CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3.$$

Diäthylester $C_{18}H_{30}O_4 = C_5H_7 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-Δ²-cyclopentenylmalonsäure-diäthylester mit n-Hexylbromid in Alkohol (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 2941). — Kp_4: 150—155°. D_4^{20}: 0,9867. n_D^{20}: 1,4572. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Hexyl-[Δ²-cyclopentenyl]-essigsäure.

4. ***Dicyclohexyl-dicarbonsäure-(1.1')*** $C_{14}H_{22}O_4$ =

$$H_2C\!<\!\begin{array}{l}CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2\end{array}\!\!>\!C(CO_2H) \cdot (HO_2C)C\!<\!\begin{array}{l}CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2\end{array}\!\!>\!CH_2.$$

Mononitril, 1'-Cyan-dicyclohexyl-carbonsäure-(1) $C_{14}H_{21}O_2N = NC \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.1'-Dicyan-dicyclohexyl beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und beim Behandeln

mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure unter Erwärmen bis auf 100° (HARTMAN, *R.* **46**, 152). — F: 185° (Zers.). Löslich in verd. Kalilauge, durch Säuren unverändert fällbar. — Bleibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd sowie beim Kochen mit Natrium und Alkohol unverändert.

Dinitril, 1.1'-Dicyan-dicyclohexyl $C_{14}H_{20}N_2 = NC \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_{10} \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Bis-[1-cyan-cyclohexyl]-diimid (Syst. Nr. 2139) mit Toluol bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung (HARTMAN, *R.* **46**, 151). — Blättchen. F: 220°. — Bleibt beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure oder 40%iger Kalilauge unverändert. Überführung in 1'-Cyan-dicyclohexyl-carbonsäure-(1) s. im vorangehenden Artikel.

5. ***Dekahydronaphthalin-diessigsäure-(1.1), Dekalin-diessigsäure-(1.1)*** $C_{14}H_{22}O_4$, Formel I. Leitet sich vom trans-Dekalin ab. — *B.* Beim Erhitzen von [trans-Dekalin-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid mit konz. Salzsäure auf 150—160° (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* **59**, 2840). — Krystalle (aus Wasser). F: 169°. — Geht bei der Destillation mit Acetanhydrid oder beim Eindampfen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad in das Anhydrid (F: 94°) über.

I. CH_2 $C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$; H_2C CH CH_2; H_2C CH CH_2; CH_2 CH_2

II. H_2C—CH_2—CH—CH_2—$C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$; H_2C—CH_2—CH—CH_2—CH_2

6. ***Dekahydronaphthalin-diessigsäure-(2.2), Dekalin-diessigsäure-(2.2)*** $C_{14}H_{22}O_4$, Formel II.

a) ***cis-Dekalin-diessigsäure-(2.2)*** $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus [cis-Dekalin-bis-cyanessigsäure-(2.2)]-imid durch Hydrolyse mit heißer Schwefelsäure (RAO, *Soc.* **1929**, 1968) oder mit konz. Salzsäure im Rohr bei 160° (HÜCKEL, WIEBKE, *B.* **59**, 2843; vgl. R.). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 167° (H., W.; R.). Sehr schwer löslich in Chloroform, Benzol und Petroläther, löslich in Aceton, Methanol und Alkohol, leicht löslich in Äther (R.). — Geht bei der Destillation mit Acetanhydrid oder beim Eindampfen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad in das Anhydrid (F: 91°) über (H., W.). — Gibt beim Erhitzen mit Resorcin und etwas konz. Schwefelsäure, Verdünnen und Zufügen von Alkali eine karmesinrote, grün fluorescierende Lösung (R.).

Diäthylester $C_{18}H_{30}O_4 = C_{10}H_{16}(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Kp_{21}: 213°; $D_4^{18,8}$: 1,0487; $n_D^{18,8}$: 1,4792 (RAO, *Soc.* **1929**, 1958).

b) ***trans-Dekalin-diessigsäure-(2.2)*** $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus [trans-Dekalin-bis-cyanessigsäure-(2.2)]-imid durch Hydrolyse mit heißer Schwefelsäure (RAO, *Soc.* **1929**, 1962). — Nadeln (aus Aceton). Sintert bei 165°; F: 175°. Schwer löslich in Chloroform, Benzol und Petroläther, ziemlich leicht in Äther und Alkohol. — Bleibt beim Kochen mit 25%iger Kalilauge, konz. Salzsäure, konz. Bromwasserstoffsäure oder Brom unverändert. Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck und beim Behandeln mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid in das Anhydrid (F: 37°) über. — Verhält sich gegen Resorcin und konz. Schwefelsäure wie die cis-Form.

Dimethylester $C_{16}H_{26}O_4 = C_{10}H_{16}(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Methanol und Schwefelsäure (RAO, *Soc.* **1929**, 1962). — Kp_{12}: 190°.

Diäthylester $C_{18}H_{30}O_4 = C_{10}H_{16}(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Kp_{16}: 209°; $D_4^{16,8}$: 1,0412; $n_D^{16,8}$: 1,4770 (RAO, *Soc.* **1929**, 1958).

7. ***„Cedrendicarbonsäure"*** $C_{14}H_{22}O_4 = C_{12}H_{20}(CO_2H)_2$ (H 780; E I 348). Zur Konstitution vgl. die bei Cedren (E II **5**, 350) und bei „Norcedrendicarbonsäure" (S. 569) zitierte Literatur. — Zur Bildung durch Oxydation von Cedrenketosäure (Syst. Nr. 1285) mit Natriumhypobromit-Lösung (H 780; E I 348) vgl. a. RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* **471**, 44, 57. — F: 182° (R., VAN M.). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf etwa 280° (R., VAN M., *A.* **471**, 54). Liefert beim Erwärmen mit Phosphortribromid und Brom und Eingießen des Reaktionsgemisches in Alkohol „Dibromcedrendicarbonsäure-diäthylester". Beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 220—240° und Destillation des Reaktionsprodukts im Vakuum entstehen geringe Mengen neutraler Produkte.

E I 348, Z. 19 v. u. nach „$C_{12}H_{20}(CO_2 \cdot CH_3)_2$" füge ein „(S. 780)".

Diäthylester $C_{18}H_{30}O_4 = C_{12}H_{20}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Cedrendicarbonsäure mit alkoh. Schwefelsäure (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* **471**, 45). — Wird durch 0,1 n-alkoh. Lauge vollständig verseift. Gibt beim Kochen mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Eis eine Dioxy-Verbindung $C_{18}H_{34}O_2 = C_{12}H_{20}[C(CH_3)_2 \cdot OH]_2$

($Kp_{0,5}$: 158—160°), die bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig ein Gemisch von sauren Produkten liefert (R., VAN M., *A.* 471, 43, 46, 55).

„Dibromcedrendicarbonsäure-diäthylester" $C_{18}H_{28}O_4Br_2 = C_{12}H_{18}Br_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von „Cedrendicarbonsäure" mit Phosphortribromid und dann mit Brom und Eingießen des Reaktionsgemischs in Alkohol (RUZICKA, VAN MELSEN, *A.* 471, 46, 55). — Nicht rein erhalten. Siedet im Hochvakuum bei 190—192°.

11. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{24}O_4$.

1. ***1-Cyclohexyl-hepten-(6)-dicarbonsäure-(4.4), Allyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäure*** $C_{15}H_{24}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$.

Diäthylester $C_{19}H_{32}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Beim Kochen von [γ-Brom-propyl]-cyclohexan mit Natrium-allylmalonsäure-diäthylester in Alkohol (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937). — Kp_5: 170—172°. D_4^{25}: 0,9837. n_D^{25}: 1,4569. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen Allyl-[γ-cyclohexyl-propyl]-essigsäure.

2. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-octan-dicarbonsäure-(1.1), n-Heptyl-[Δ²-cyclo-pentenyl]-malonsäure*** $C_{15}H_{24}O_4 = \begin{matrix} HC:CH \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!> CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{19}H_{32}O_4 = C_5H_7 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-Δ²-cyclopentenyl-malonsäure-diäthylester mit n-Heptylbromid in Alkohol (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2941). — Kp_3: 159—164°. D_4^{20}: 0,9791. n_D^{20}: 1,4582.

3. ***l-α-Longiforsäure*** $C_{15}H_{24}O_4 = C_{13}H_{22}(CO_2H)_2$. *B.* Beim Behandeln von Longifolchinon (E II 7, 599) mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 10° (SIMONSEN, *Soc.* 123, 2648, 2661). — Rhomben (aus Essigester). Sintert bei 217°; F: 225—227° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —23,5° (Alkohol). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Essigester, sehr schwer in anderen Lösungsmitteln. — Beständig gegen alkal. Permanganat-Lösung und gegen siedende Chromessigsäure. Absorbiert nicht Brom in Eisessig. Wird beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 140° in l-β-Longiforsäure übergeführt. l-β-Longiforsäure entsteht auch, neben einem purpurroten amorphen Produkt, beim Behandeln von l-α-Longiforsäure mit Phosphorpentachlorid und Erhitzen des entstandenen Chlorids mit Brom im Rohr auf 100°. l-α-Longiforsäure gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid ein in Nadeln krystallisierendes, sehr leicht lösliches Anhydrid, das beim Kochen mit Wasser wieder in l-α-Longiforsäure übergeht.

Dimethylester $C_{17}H_{28}O_4 = C_{13}H_{22}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der l-α-Longiforsäure und Methyljodid (SIMONSEN, *Soc.* 123, 2662). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94—95°.

4. ***l-β-Longiforsäure*** $C_{15}H_{24}O_4 = C_{13}H_{22}(CO_2H)_2$. *B.* s. o. im Artikel l-α-Longiforsäure. — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 197—198° (SIMONSEN, *Soc.* 123, 2662). $[\alpha]_D^{20}$: —49,3° (Alkohol). Sehr schwer löslich in kalter Ameisensäure, sehr leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. — Beständig gegen alkal. Permanganat-Lösung. Absorbiert nicht Brom in Chloroform. Läßt sich nicht in ein Anhydrid überführen. — Calciumsalz. Amorph. Leicht löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser.

12. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{26}O_4$.

1. ***8-Cyclohexyl-octen-(1)-dicarbonsäure-(4.4), Allyl-[δ-cyclohexyl-butyl]-malonsäure*** $C_{16}H_{26}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937, 2939). — Krystalle (aus Benzol oder Aceton). F: 143°. — Geht beim Erhitzen auf ca. 170° in α-Allyl-ε-cyclohexyl-n-capronsäure über.

Diäthylester $C_{20}H_{34}O_4 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Beim Kochen von Natrium-allylmalonsäure-diäthylester mit [δ-Brom-butyl]-cyclohexan in Alkohol (ADAMS, Mitarb., *Am. Soc.* 49, 2937, 2938). — Kp_4: 168—170°. D_4^{25}: 0,9742. n_D^{25}: 1,4565.

2. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-nonan-dicarbonsäure-(1.1), n-Octyl-[Δ²-cyclo-pentenyl]-malonsäure*** $C_{16}H_{26}O_4 = \begin{matrix} HC:CH \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!> CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{20}H_{34}O_4 = C_5H_7 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-Δ²-cyclopentenylmalonsäure-diäthylester mit n-Octylbromid in Alkohol (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* 49, 2941). — Kp_4: 169—174°. D_4^{20}: 0,9765. n_D^{20}: 1,4591. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Octyl-[Δ²-cyclopentenyl]-essigsäure.

3. ***1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-nonan-dicarbonsäure-(3.3), n-Hexyl-[β-(Δ^2-cyclopentenyl)-äthyl]-malonsäure*** $C_{16}H_{26}O_4$ = $\begin{matrix} HC:CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}$ >CH·CH₂·CH₂·C(CO₂H)₂·[CH₂]₅·CH₃.

Diäthylester $C_{20}H_{34}O_4 = C_5H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Natrium-n-hexylmalonsäure-diäthylester mit 1-[β-Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — Kp_2: 152—155°. D_4^{20}: 0,9742. n_D^{20}: 1,4598. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen α-n-Hexyl-β-[Δ^2-cyclopentenyl]-buttersäure.

13. Dicarbonsäuren $C_{17}H_{28}O_4$.

1. ***1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-decan-dicarbonsäure-(1.1), n-Nonyl-[Δ^2-cyclopentenyl]-malonsäure*** $C_{17}H_{28}O_4$ = $\begin{matrix} HC:CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}$ >CH·C(CO₂H)₂·[CH₂]₈·CH₃.

Diäthylester $C_{21}H_{36}O_4 = C_5H_7\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Natrium-Δ^2-cyclopentenylmalonsäure-diäthylester mit n-Nonylbromid in Alkohol (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 2941). — Kp_5: 183—187°. D_4^{20}: 0,9756. n_D^{20}: 1,4595. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Nonyl-[Δ^2-cyclopentenyl]-essigsäure.

2. ***1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-decan-dicarbonsäure-(3.3), n-Heptyl-[β-(Δ^2-cyclopentenyl)-äthyl]-malonsäure*** $C_{17}H_{28}O_4$ = $\begin{matrix} HC:CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}$ >CH·CH₂·CH₂·C(CO₂H)₂·[CH₂]₆·CH₃.

Diäthylester $C_{21}H_{36}O_4 = C_5H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Natrium-n-heptylmalonsäure-diäthylester mit 1-[β-Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — $Kp_{1,4}$: 159—162°. D_4^{20}: 0,9649. n_D^{20}: 1,4602. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-decan-carbonsäure-(3).

3. ***1.3-Dicyclohexyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), α.γ-Dicyclohexyl-äthylmalonsäure, Cyclohexyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-malonsäure*** $C_{17}H_{28}O_4$ = $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot C_6H_{11}$.

Diäthylester $C_{21}H_{36}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Beim Kochen von Natrium-cyclohexylmalonsäure-diäthylester mit [β-Brom-äthyl]-cyclohexan in Alkohol (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 2298). — $Kp_{4,5}$: 192°. D_4^{20}: 1,016. n_D^{20}: 1,4747. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen α.γ-Dicyclohexyl-buttersäure.

14. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{30}O_4$.

1. ***1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-undecan-dicarbonsäure-(1.1), n-Decyl-[Δ^2-cyclopentenyl]-malonsäure*** $C_{18}H_{30}O_4$ = $\begin{matrix} HC:CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}$ >CH·C(CO₂H)₂·[CH₂]₉·CH₃.

Diäthylester $C_{22}H_{38}O_4 = C_5H_7\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot [CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Natrium-Δ^2-cyclopentenylmalonsäure-diäthylester mit n-Decylbromid (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — $Kp_{1,5}$: 170—172°. D_4^{20}: 0,9642. n_D^{20}: 1,4616. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Decyl-[Δ^2-cyclopentenyl]-essigsäure.

2. ***1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-undecan-dicarbonsäure-(3.3), n-Octyl-[β-(Δ^2-cyclopentenyl)-äthyl]-malonsäure*** $C_{18}H_{30}O_4$ = $\begin{matrix} HC:CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}$ >CH·CH₂·CH₂·C(CO₂H)₂·[CH₂]₇·CH₃.

Diäthylester $C_{22}H_{38}O_4 = C_5H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Bei der Kondensation von Natrium-n-octylmalonsäure-diäthylester mit 1-[β-Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — Kp_2: 178—181°. D_4^{20}: 0,9624. n_D^{20}: 1,4605. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-undecan-carbonsäure-(3).

3. ***1.4-Dicyclohexyl-butan-dicarbonsäure-(2.2), Hexahydrobenzyl-[hexahydro-β-phenäthyl]-malonsäure, Cyclohexylmethyl-[β-cyclohexyl-äthyl]-essigsäure*** $C_{18}H_{30}O_4$ = $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$.

Diäthylester $C_{22}H_{38}O_4 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Beim Kochen von Natrium-hexahydrobenzylmalonsäure-diäthylester mit [β-Brom-äthyl]-cyclohexan in Alkohol (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 2298). — Kp_3: 186—188°. D_4^{20}: 1,003. n_D^{20}: 1,4725. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1.4-Dicyclohexyl-butan-carbonsäure-(2).

15. Dicarbonsäuren $C_{19}H_{32}O_4$.

1. ***12-[Δ²-Cyclopentenyl]-dodecan-dicarbonsäure-(1.1), [ω-(Δ²-Cyclopentenyl)-undecyl]-malonsäure, Hydnocarpylmalonsäure*** $C_{19}H_{32}O_4$ = $\frac{HC:CH}{H_2C\cdot CH_2}$>$CH\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(CO_2H)_2$.

Rechtsdrehender Hydnocarpylmalonsäure-diäthylester $C_{23}H_{40}O_4$ = $C_5H_7\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Hydnocarpylbromid (E II 5, 75) mit Natriummalonester in Alkohol (STANLEY, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 1517). — Kp_2: 182—183°. D_4^{25}: 0,9519. n_D^{25}: 1,4601. $[\alpha]_D$: +25,6° (Chloroform; c = 4,5). — Liefert beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen d-Chaulmoograsäure (S. 58).

2. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-dodecan-dicarbonsäure-(1.1), n-Undecyl-[Δ²-cyclopentenyl]-malonsäure*** $C_{19}H_{32}O_4$ = $\frac{HC:CH}{H_2C\cdot CH_2}$>$CH\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{23}H_{40}O_4$ = $C_5H_7\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Natrium-Δ²-cyclopentenylmalonsäure-diäthylester mit n-Undecylbromid (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — Kp_1: 176—180°. D_4^{20}: 0,9598. n_D^{20}: 1,4622. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Undecyl-[Δ²-cyclopentenyl]-essigsäure.

3. ***1-Δ²-Cyclopentenyl-dodecan-dicarbonsäure-(3.3), n-Nonyl-[β-(Δ²-cyclopentenyl)-äthyl]-malonsäure*** $C_{19}H_{32}O_4$ = $\frac{HC:CH}{H_2C\cdot CH_2}$>$CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{23}H_{40}O_4$ = $C_5H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Natrium-n-nonyl-malonsäure-diäthylester mit 1-[β-Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — $Kp_{1,5}$: 176—180°. D_4^{20}: 0,9567. n_D^{20}: 1,4609. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1-[Δ²-Cyclopentenyl]-dodecan-carbonsäure-(3).

4. ***1.5-Dicyclohexyl-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Bis-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure, Bis-[hexahydro-β-phenäthyl]-malonsäure*** $C_{19}H_{32}O_4$ = $(C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{23}H_{40}O_4$ = $(C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-hexahydro-β-phenäthylmalonester und [β-Brom-äthyl]-cyclohexan in siedendem Alkohol (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 2298). — $Kp_{1,5}$: 200—202°. D_5^{20}: 0,9931. n_D^{20}: 1,4722. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1.5-Dicyclohexyl-pentan-carbonsäure-(3).

16. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{34}O_4$.

1. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-tridecan-dicarbonsäure-(1.1), n-Dodecyl-[Δ²-cyclopentenyl]-malonsäure*** $C_{20}H_{34}O_4$ = $\frac{HC:CH}{H_2C\cdot CH_2}$>$CH\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{24}H_{42}O_4$ = $C_5H_7\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Natrium-Δ²-cyclopentenylmalonsäure-diäthylester mit n-Dodecylbromid (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — Kp_2: 193—196°. D_4^{20}: 0,9559. n_D^{20}: 1,4627. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen n-Dodecyl-[Δ²-cyclopentenyl]-essigsäure.

2. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-tridecan-dicarbonsäure-(3.3), n-Decyl-[β-(Δ²-cyclopentenyl)-äthyl]-malonsäure*** $C_{20}H_{34}O_4$ = $\frac{HC:CH}{H_2C\cdot CH_2}$>$CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{24}H_{42}O_4$ = $C_5H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_9\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Natrium-n-decyl-malonsäure-diäthylester mit 1-[β-Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — $Kp_{2,1}$: 183—187°. D_4^{20}: 0,9531. n_D^{20}: 1,4613. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1-[Δ²-Cyclopentenyl]-tridecan-carbonsäure-(3).

3. ***1.6-Dicyclohexyl-hexan-dicarbonsäure-(3.3), [β-Cyclohexyl-äthyl]-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäure*** $C_{20}H_{34}O_4$ = $C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$.

Diäthylester $C_{24}H_{42}O_4$ = $C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Beim Kochen von Natrium-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure-diäthylester mit [γ-Brom-propyl]-cyclohexan in Alkohol (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 2298). — $Kp_{3,5}$: 210—211°. D_4^{20}: 0,9928. n_D^{20}: 1,4713. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1.6-Dicyclohexyl-hexan-carbonsäure-(3).

4. ***1.6.10-Trimethyl-5-[γ-methyl-δ-carboxy-butyl]-dekahydronaphthalin-carbonsäure-(1), Tetrahydroagathendisäure*** $C_{20}H_{34}O_4$, s. nebenstehende Formel (wahrscheinlich Gemisch von Stereoisomeren). *B.* Durch Hydrierung von Agathendisäure (S. 638) in Gegenwart von Platin oder Platinoxyd in Eisessig oder Essigester (RUZICKA, HOSKING, *A.* **469**, 188). — Zähe farblose Masse.

Dimethylester $C_{22}H_{38}O_4 = (CH_3)_3C_{10}H_{13}(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in siedendem absolutem Äther (RUZICKA, HOSKING, *A.* **469**, 186). — Dickflüssiges Öl. Kp_1: 189—190°; $Kp_{0,1}$: 165—166°. Ein von Hart-Manilakopal ausgehend gewonnenes Präparat zeigte D_4^{20}: 1,040; n_D^{20}: 1,4910; $[\alpha]_D$: +47,9° (Alkohol; p = 4,4).

17. Dicarbonsäuren $C_{21}H_{36}O_4$.

1. ***14-[Δ²-Cyclopentenyl]-tetradecan-dicarbonsäure-(1.1), [ω-(Δ²-Cyclopentenyl)-tridecyl]-malonsäure, Chaulmoogrylmalonsäure*** $C_{21}H_{36}O_4$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH(CO_2H)_2$. Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Erhitzen von Chaulmoogrylbromid (E II 5, 76) mit Natrium-malonester in Alkohol und Kochen des entstandenen Esters mit 10%iger Kalilauge (VAN DYKE, ADAMS, *Am. Soc.* 48, 2394). — Nadeln (aus Benzol). F: 94—95°. $[\alpha]_D$: +45° (Chloroform; c = 3,5). — Liefert beim Kochen mit Xylol rechtsdrehende Chaulmoogrylessigsäure (S. 62).

2. ***1-[Δ²-Cyclopentenyl]-tetradecan-dicarbonsäure-(3.3), n-Undecyl-[β-(Δ²-cyclopentenyl)-äthyl]-malonsäure*** $C_{21}H_{36}O_4$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{25}H_{44}O_4 = C_5H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Natrium-n-undecyl-malonsäure-diäthylester mit 1-[β-Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — $Kp_{2,1}$: 190—194°. D_4^{20}: 0,9486. n_D^{20}: 1,4616. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1-[Δ²-Cyclopentenyl]-tetradecan-carbonsäure-(3).

3. ***1.7-Dicyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(3.3), [β-Cyclohexyl-äthyl]-[δ-cyclohexyl-butyl]-malonsäure*** $C_{21}H_{36}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_4\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$.

Diäthylester $C_{25}H_{44}O_4 = C_6H_{11}\cdot[CH_2]_4\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_{11}$. *B.* Beim Kochen von Natrium-[β-cyclohexyl-äthyl]-malonsäure-diäthylester mit [δ-Brom-butyl]-cyclohexan in Alkohol (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 2298). — $Kp_{2,5}$: 208—210°. D_4^{20}: 0,9817. n_D^{20}: 1,4710. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1.7-Dicyclohexyl-heptan-carbonsäure-(3).

4. ***1.7-Dicyclohexyl-heptan-dicarbonsäure-(4.4), Bis-[γ-cyclohexyl-propyl]-malonsäure*** $C_{21}H_{36}O_4 = (C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3)_2C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{25}H_{44}O_4 = (C_6H_{11}\cdot[CH_2]_3)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 2298). — Kp_3: 216—218°. D_4^{20}: 0,9811. n_D^{20}: 1,4710. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1.7-Dicyclohexyl-heptan-carbonsäure-(4).

18. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{38}O_4$.

1-[Δ²-Cyclopentenyl]-pentadecan-dicarbonsäure-(3.3)-diäthylester, n-Dodecyl-[β-(Δ²-cyclopentenyl)-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_{26}H_{46}O_4$ = $\begin{matrix}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Natrium-n-dodecyl-malonsäure-diäthylester mit 1-[β-Brom-äthyl]-cyclopenten-(2) (ARVIN, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1793, 1794). — $Kp_{2,2}$: 197—201°. D_4^{20}: 0,9460. n_D^{20}: 1,4618. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen 1-[Δ²-Cyclopentenyl]-pentadecan-carbonsäure-(3).

3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_8H_8O_4$.

1. ***Cyclohexadien-(2.6)-dicarbonsäure-(1.2), Δ²·⁶-Dihydrophthalsäure*** $C_8H_8O_4$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH:C\cdot CO_2H\\ H_2C\cdot CH:C\cdot CO_2H\end{matrix}$ (H 782). Löst sich unverändert in kalter konzentrierter Schwefelsäure; beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure sowie bei der Einw. von konz. Schwefelsäure + Acetanhydrid, von absol. Salpetersäure oder von Stickstoffdioxyd in Eisessig in der Kälte

erfolgt Dehydrierung zu Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid (VAN ALPHEN, *R.* **47**, 170, 171). Die bei der Umsetzung mit 2 Atomen Brom entstehende Verbindung wird als 3.6-Dibrom-Δ^{1}-tetrahydrophthalsäure angesehen (VAN A.).

Dichlorid, $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalylchlorid $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_6(COCl)_2$. *B.* Beim Erwärmen von $\Delta^{2.6}$-Dihydrophthalsäure mit PCl_5 im Rohr im Wasserbad (KAUFMANN, VOSS, *B.* **56**, 2509, 2512). — Gelbliches Öl. Kp_{13}: 122°. — Lagert sich beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in 3.3-Dichlor-5.6-dihydro-phthalid (Syst. Nr. 2462) um. Gibt beim Kochen mit Dinatriumsalicylat in Benzol die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 2960).

2. ***Cyclohexadien-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2), $\Delta^{3.5}$-Dihydrophthalsäure*** $C_8H_8O_4 = \begin{matrix} HC:CH\cdot CH\cdot CO_2H \\ HC:CH\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. Inaktive trans-Form (H 783). Zur Bildung bei der elektrolytischen Reduktion von Phthalsäure (METTLER, *B.* **39**, 2941) vgl. SOMLO, *Z. El. Ch.* **35**, 774.

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_4 = C_6H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben der freien Säure bei der elektrolytischen Reduktion von Phthalsäure in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Bleielektroden (SOMLO, *Z. El. Ch.* **35**, 775). — Kp: 261—262° (korr.); siedet im Hochvakuum bei 97°. Löslich in Äther. Unlöslich in 10%iger Natronlauge. — Wird durch wäßr. Alkali nicht verändert, durch 15%ige alkoholische Kalilauge in der Kälte verseift.

2. Dicarbonsäuren $C_9H_{10}O_4$.

Bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3), 3.6-Methylen-Δ^{4}-tetrahydrophthalsäure $C_9H_{10}O_4$, Formel I. cis-endo-Form (Formel II)[1]. Zur Konfiguration vgl. ALDER, STEIN, *A.* **504** [1933], 224, 235. — *B.* Durch Addition von Maleinsäureanhydrid

I. $\begin{matrix} HC—CH—CH\cdot CO_2H \\ \| \quad CH_2 \quad | \\ HC—CH—CH\cdot CO_2H \end{matrix}$ II. III. IV.

an Cyclopentadien in Benzol unter Kühlung und Kochen des entstandenen [cis-endo-3.6-Methylen-Δ^{4}-tetrahydrophthalsäure]-anhydrids (Syst. Nr. 2478) mit Wasser (DIELS, ALDER, *A.* **460**, 103, 112). — Krystalle (aus Wasser). F: 177—179°; der Schmelzpunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig (D., A.). — Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung sowie Bromwasser sofort (D., A.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in sodaalkalischer Lösung cis-endo-3.6-Methylen-hexahydrophthalsäure (D., A.).

3. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{12}O_4$.

1. ***[3-Methyl-$\Delta^{2.6}$-cyclohexadienyl]-malonsäure*** $C_{10}H_{12}O_4 = H_2C\langle\begin{matrix} C(CH_3):CH \\ CH_2 — CH \end{matrix}\rangle C\cdot CH(CO_2H)_2$.

[3-Methyl-$\Delta^{2.6}$-cyclohexadienyl]-cyanessigsäure-methylester $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_6\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. beim höherschmelzenden [3-Methyl-Δ^{2}-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester, S. 577. — Nadeln (aus Methanol + Petroläther). F: 42° (FARMER, ROSS, *Soc.* **1926**, 1575). — Umlagerung durch Natriummethylat s. beim höherschmelzenden [3-Methyl-Δ^{2}-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester. Liefert bei der Einw. von 1 Mol Brom in kaltem Chloroform ein gelbes, öliges Dibromid. Bei der Einw. von konz. Ammoniak bilden sich 3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanacetamid-(1.1) (S. 728) und das Ammoniumsalz des 3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imids $H_2C\langle\begin{matrix} C(CH_3):CH \\ CH_2 — CH_2 \end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix} CH(CN)\cdot CO \\ CH(CN)\cdot CO \end{matrix}\rangle NH$ (Syst. Nr. 3369). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung α-[3-Methyl-$\Delta^{2.6}$-cyclohexadienyl]-α-cyan-propionsäure-methylester (S. 578).

2. ***[3-Methyl-Δ^{2}-cyclohexenyliden]-malonsäure*** $C_{10}H_{12}O_4 = H_2C\langle\begin{matrix} C(CH_3):CH \\ CH_2 \quad CH_2 \end{matrix}\rangle C:C(CO_2H)_2$.

[3-Methyl-Δ^{2}-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure vom Schmelzpunkt 183° (Zers.) $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_7:C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) mit 1 Mol Natrium-cyanessigsäure-äthylester in Alkohol (FARMER, ROSS, *Soc.* **1926**, 3234, 3237). —

[1]) Die cis-exo-Form (Formel III) und die trans-Form (Formel IV) werden nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von ALDER, STEIN (*A.* **504**, 224, 235, 245, 247) beschrieben.

Prismen (aus Aceton). F: 183° (Zers.). — Gibt beim Kochen mit 10%iger Kalilauge 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) und Malonsäure. Das Silbersalz liefert bei der Einw. von Methyljodid [3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester vom Schmelzpunkt 60°.

Die von FARMER, ROSS (*Soc.* **1926**, 1575) durch Hydrolyse von [3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-äthylester erhaltene [3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure (F: 149°) ist ein Gemisch aus der vorangehenden Verbindung und einem nicht näher beschriebenen Stereoisomeren (F., R., *Soc.* **1926**, 3234 Anm.). Dieses Produkt hat auch in der von KNOEVENAGEL, MOTTEK (*B.* **37**, 4469) auf analoge Weise erhaltenen, als Verbindung $C_{10}H_{10}O_3$ (H 788) angesehenen Substanz vorgelegen (F., R., *Soc.* **1926**, 1572, 1575).

Niedrigerschmelzender [3 - Methyl - Δ^2 - cyclohexenyliden] - cyanessigsäure - methylester $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_7{:}C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. im folgenden Artikel. Entsteht ferner aus dem Silbersalz der [3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure (F: 183°) und Methyljodid (FARMER, ROSS, *Soc.* **1926**, 3238). — Prismen (aus Petroläther). F: 60° (F., R., *Soc.* **1926**, 1574, 3238). Kp_2: 165—170°. — Umlagerung durch Natriummethylat-Lösung s. im folgenden Artikel. Liefert bei der Einw. von 1 Mol Brom in kaltem Chloroform [1-Brom-3-methyl-Δ^2-cyclohexenyl]-bromcyanessigsäure-methylester vom Schmelzpunkt 65° (S. 563) (F., R., *Soc.* **1926**, 1576). Gibt mit konz. Ammoniak 3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanacetamid-(1.1) (S. 728) und das Ammoniumsalz des 3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imids (Syst. Nr. 3369) (F., R., *Soc.* **1926**, 1573, 1577). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad α-[3-Methyl-$\Delta^{2.6}$-cyclohexadienyl]-α-cyan-propionsäure-methylester (S. 578) (F., R., *Soc.* **1926**, 1573, 1576).

Höherschmelzender [3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_7{:}C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form und einer bei 88° schmelzenden stickstoffhaltigen Substanz beim Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) mit Cyanessigsäure-methylester in Gegenwart von Piperidin auf 120—125° (FARMER, ROSS, *Soc.* **1926**, 1574). — Prismen (aus Petroläther). F: 74°. — Lagert sich bei der Einw. von 1 Mol Natriummethylat-Lösung in der Kälte teils in die niedrigerschmelzende Form, teils in [3-Methyl-$\Delta^{2.6}$-cyclohexadienyl]-cyanessigsäure-methylester (S. 576) um; das hierbei entstehende Gleichgewichtsgemisch enthält höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden [3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester und [3-Methyl-$\Delta^{2.6}$-cyclohexadienyl]-cyanessigsäure-methylester ungefähr im Verhältnis 4,2 : 1 : 1,5. Gleichgewichtsgemische ähnlicher Zusammensetzung entstehen auch bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf die niedrigerschmelzende Form und auf [3-Methyl-$\Delta^{2.6}$-cyclohexadienyl]-cyanessigsäure-methylester. Liefert bei der Einw. von 1 Mol Brom in kaltem Chloroform [1-Brom-3-methyl-Δ^2-cyclohexenyl]-bromcyanessigsäure-methylester vom Schmelzpunkt 77° (S. 563). Bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak bilden sich 3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanacetamid-(1.1) (S. 728) und das Ammoniumsalz des 3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imids (Syst. Nr. 3369); diese Verbindungen entstehen auch beim Behandeln mit Cyanessigsäure-methylester in alkoh. Ammoniak bei 0°. Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Natrium-methylat-Lösung auf dem Wasserbad α-[3-Methyl-$\Delta^{2.6}$-cyclohexadienyl]-α-cyan-propionsäure-methylester (S. 578).

[3 - Methyl - Δ^2 - cyclohexenyliden] - cyanessigsäure - äthylester $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_7{:}C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 788). Ist ein Gemisch von Stereoisomeren (FARMER, ROSS, *Soc.* **1926**, 3234 Anm.). — *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) und Cyanessigester (vgl. H 788) in Gegenwart von Piperidin (FARMER, ROSS, *Soc.* **1926**, 1571, 1575). — F: 58° (F., R.). — Gibt beim Kochen mit 10%iger wäßrig-alkoholischer Kalilauge [3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure vom Schmelzpunkt 149° (s. o.) (F., R.; vgl. KNOEVENAGEL, MOTTEK, *B.* **37** [1904], 4469); bei nachfolgendem Erhitzen mit Wasser auf 180° oder Kochen mit 15%iger Salzsäure erhält man [3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-essigsäure-nitril (S. 63) (F., R.).

Verbindung $C_{10}H_{10}O_3$ (H 788). Vgl. [3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure vom Schmelzpunkt 149°, s. o.

Verbindung $C_{11}H_{12}O_3$ (H 788). Die von KNOEVENAGEL, MOTTEK (*B.* **37**, 4472) als hochschmelzende und niedrigschmelzende Form bezeichneten Präparate (H 788) sind Methylester der Zusammensetzung $C_{11}H_{13}O_2N$ (FARMER, ROSS, *Soc.* **1926**, 1571); wie weit sie mit einzelnen Verbindungen dieser Zusammensetzung zu identifizieren sind, ist ungewiß.

3. ***3-Äthyliden-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), 3-Äthyliden-Δ^4-tetrahydrophthalsäure*** $C_{10}H_{12}O_4$ = $\begin{matrix} HC\cdot C({:}CH\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H \\ \| \qquad\qquad\qquad | \\ HC\text{——}CH_2\text{——}CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. cis-Form. *B.* Beim Behandeln von cis-Hexatrien-(1.3.5) (?) (E II **1**, 230) oder von trans-Hexatrien-(1.3.5) (E II **1**, 243) mit Maleinsäureanhydrid in Benzol zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 100°, und Kochen des entstandenen Anhydrids (Syst. Nr. 2478) mit Wasser (FARMER, WARREN, *Soc.* **1929**, 908, 909). — Prismen (aus Wasser). F: 164—166° (Zers.).

4. ***Bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2), 2.5-Methylen-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1), 2.5-Methylen-1-carboxy-Δ^3-cyclohexenylessigsäure*** $C_{10}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Addition von Itaconsäureanhydrid an Cyclopentadien in Benzol und Erwärmen des entstandenen Anhydrids (Syst. Nr. 2478) mit Wasser (DIELS, ALDER, *A.* 460, 102, 117). — Krystalle (aus Wasser). F: 150—151°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

HC—CH—C<($CH_2\cdot CO_2H$)(CO_2H); HC—CH—CH_2; CH_2 bridge

4. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{14}O_4$.

1. ***1-[$\Delta^{1.3}$-Cyclohexadienyl]-propan-dicarbonsäure-(1.3)(?), α-[$\Delta^{1.3}$-Cyclohexadienyl]-glutarsäure(?)*** $C_{11}H_{14}O_4$ = HC<(CH—CH)($CH_2\cdot CH_2$)>C·$CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$(?). *B.* Bei der Alkalischmelze von α-[2-Oxo-cyclohexyl]-glutarsäure (KENDALL, OSTERBERG, *Am. Soc.* 49, 2058). Beim Erhitzen von 2-Oxo-4.5.6.7-tetrahydro-cumaran-[β-propionsäure]-(3) mit konz. Natronlauge im Wasserstoffstrom auf ca. 180° (K., O.). — Krystalle (aus Wasser). F: 219° (unkorr.). — Addiert in Eisessig-Lösung langsam 2 Atome Brom unter Bildung eines unbeständigen Dibromids.

2. ***Methyl-[3-methyl-$\Delta^{2.6}$-cyclohexadienyl]-malonsäure*** $C_{11}H_{14}O_4$ = H_2C<($C(CH_3)$:CH)(CH_2—CH)>C·$C(CH_3)(CO_2H)_2$.

α-[3-Methyl-$\Delta^{2.6}$-cyclohexadienyl]-α-cyan-propionsäure-methylester, Methyl-[3-methyl-$\Delta^{2.6}$-cyclohexadienyl]-cyanessigsäure-methylester $C_{12}H_{15}O_2N$ = $CH_3\cdot C_6H_6\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem [3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester (S. 577) oder von [3-Methyl-$\Delta^{2.6}$-cyclohexadienyl]-cyanessigsäure-methylester (S. 576) mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung (FARMER, ROSS, *Soc.* 1926, 1573, 1576). — Kp_{11}: 160°. — Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung bei ca. 35° α-[3-Methyl-$\Delta^{2.6}$-cyclohexadienyl]-propionitril (S. 64).

3. ***[3.5-Dimethyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-malonsäure*** $C_{11}H_{14}O_4$ = H_2C<($C(CH_3)$=CH)($CH(CH_3)\cdot CH_2$)>C:$C(CO_2H)_2$.

[3.5-Dimethyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_2C_6H_6$:$C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 789). Die von KNOEVENAGEL, MOTTEK (*B.* 37, 4474) bei gelinder Einw. von Alkali erhaltene Verbindung $C_{11}H_{12}O_3$ (H 789) ist vermutlich sterisch und strukturell nicht einheitliche [3.5-Dimethyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure $C_{11}H_{13}O_2N$ gewesen (vgl. [3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure vom Schmelzpunkt 149°, S. 577).

4. ***1-[Δ^2-Cyclopentenyl]-buten-(3)-dicarbonsäure-(1.1), Allyl-[Δ^2-cyclopentenyl]-malonsäure*** $C_{11}H_{14}O_4$ = (HC:CH, $H_2C\cdot CH_2$)>CH·$C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Man erwärmt Natrium-Δ^2-cyclopentenylmalonsäure-diäthylester mit Allylbromid in Toluol auf ca. 90° und verseift den entstandenen Ester erst mit methylalkoholischer, dann mit isoamylalkoholischer Kalilauge (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 519, 520). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 146° (Zers.) bei langsamem Erhitzen. — Geht oberhalb des Schmelzpunktes in Allyl-[Δ^2-cyclopentenyl]-essigsäure über. — Läßt sich mit Thymolphthalein als Indicator titrieren.

5. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{16}O_4$.

1-[Δ^2-Cyclohexenyl]-buten-(3)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, Allyl-[Δ^2-cyclohexenyl]-malonsäure-diäthylester $C_{16}H_{24}O_4$ = H_2C<(CH=CH)($CH_2\cdot CH_2$)>CH·$C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Natrium-allylmalonsäure-diäthylester und 3-Brom-cyclohexen-(1) in Alkohol (I. G. Farbenind., D.R.P. 442655; *C.* 1927 I, 2951; *Frdl.* 15, 1473). — Kp_8: 150—152°. — Liefert beim Kochen mit Harnstoff in Natriumäthylat-Lösung 5-Allyl-[Δ^2-cyclohexenyl]-barbitursäure (Syst. Nr. 3621).

6. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{18}O_4$.

trans-Dekahydro-β-naphthyliden-cyanessigsäure $C_{13}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Äthylesters (S. 579) mit Natriummethylat-Lösung (RAO, *Soc.* 1929, 1964). — Amorph. — Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck trans-Δ^2 (oder Δ^1)-Oktalin-essigsäure-(2)-nitril (S. 68).

H_2C—CH_2—CH—CH_2—C:C(CN)·CO_2H; H_2C—CH_2—CH—CH_2—CH_2

trans-Dekahydro-β-naphthyliden-cyanessigsäure-äthylester $C_{15}H_{21}O_2N = C_{10}H_{16}:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von trans-β-Dekalon mit Cyanessigsäure-äthylester in Gegenwart von Piperidin, zuletzt auf dem Wasserbad (Vogel, *Soc.* **1928**, 2026; Rao, *Soc.* **1929**, 1958, 1963). — Viscose Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch (R.). Kp_{14}: 208° (R.), 197° (V.). $D_4^{18,4}$: 1,0607 (R.); $D_4^{19,4}$: 1,0523; $D_4^{62,3}$: 1,0239; D_4^{85}: 1,0091 (V.). Oberflächenspannung zwischen 21,6° (37,37 dyn/cm) und 85° (32,07 dyn/cm): V. $n_D^{18,4}$: 1,5130 (R.); $n_D^{19,4}$: 1,5108 (V.). Gibt mit Natriumäthylat-Lösung eine rasch verschwindende rote Färbung (R.). — Liefert bei der Oxydation mit eiskalter 1%iger Permanganat-Lösung trans-β-Dekalon (Rao, *Soc.* **1929**, 1964). Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther trans-Dekalyl-(2)-cyanessigsäure-äthylester (S. 569) und geringe Mengen Bis-trans-dekahydronaphthyl-(2.2')-bis-cyanessigsäure-äthylester-(2.2') (S. 732) (Vogel). Addiert Brom sehr langsam (R.). Gibt beim Erwärmen mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung auf 90° Methyl-[Δ^2 (oder Δ^1)-oktahydronaphthyl-(2)]-cyanessigsäureäthylester (s. u.) (R.). Beim Behandeln mit alkoh. Kaliumcyanid-Lösung und nachfolgenden Kochen des Reaktionsprodukts mit 60%iger Schwefelsäure erhält man je nach den Bedingungen die stereoisomeren Formen des [trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2)]-imids vom Schmelzpunkt 210° und 145° (Syst. Nr. 3203) oder der trans-Dekalin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(2) vom Schmelzpunkt 197° und 175° (S. 569) (R., *Soc.* **1929**, 1965, 1966). Bei der Kondensation mit Cyanessigester in gesättigtem alkoholischem Ammoniak bildet sich [trans-Dekalin-2.2'-bis-cyanessigsäure]-imid (Syst. Nr. 3369) (R., *Soc.* **1929**, 1964).

7. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{20}O_4$.

1. ***4-[δ-Methyl-γ-pentenyl]-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), 4-[δ-Methyl-γ-pentenyl]-Δ^4-tetrahydrophthalsäure,*** 4-Isohexenyl-Δ^4-tetrahydrophthalsäure $C_{14}H_{20}O_4$ = $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H$ / $HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H$. cis-Form. *B.* Beim Erwärmen von Myrcen (E II **1**, 245) mit Maleinsäureanhydrid auf dem Wasserbad und Behandeln des entstandenen Anhydrids (Syst. Nr. 2478) mit warmer 30%iger Kalilauge (Diels, Alder, *A.* **470**, 65, 81, 82). — Krystalle (aus Acetonitril). F: 122—123°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in heißem Wasser. — Entfärbt sofort sodaalkalische Permanganat-Lösung und Brom in Chloroform. Liefert beim Erhitzen mit 35%iger wäßriger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° 1.1-Dimethyl-$\Delta^{9,10}$-oktahydronaphthalin-dicarbonsäure-(5.6) (s. u.).

2. ***Methyl-[Δ^2 (oder Δ^1)-oktahydronaphthyl-(2)]-malonsäure*** $C_{14}H_{20}O_4$. Formel I oder II.

I. H_2C—CH_2—CH=CH_2... :
$H_2C \diagup^{CH_2} \diagdown CH \diagup^{CH_2} \diagdown C\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$
$H_2C \diagdown_{CH_2} \diagup CH \diagdown_{CH_2} \diagup CH$

II. $H_2C \diagup^{CH_2} \diagdown CH \diagup^{CH} \diagdown C\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$
$H_2C \diagdown_{CH_2} \diagup CH \diagdown_{CH_2} \diagup CH_2$

Methyl-[Δ^2 (oder Δ^1)-oktahydronaphthyl-(2)]-cyanessigsäure-äthylester, α-[Δ^2 (oder Δ^1)-Oktalyl-(2)]-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_{16}H_{23}O_2N = C_{10}H_{15}\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. trans-Form. *B.* Beim Erwärmen von trans-Dekahydronaphthyliden-(2)-cyanessigsäure-äthylester mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung auf 90° (Rao, *Soc.* **1929**, 1958, 1964). — Kp_{17}: 192°. $D_4^{18,4}$: 1,0366. $n_D^{18,4}$: 1,4910. Unlöslich in Kaliumcyanid-Lösung. — Entfärbt Brom in Chloroform rasch. Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung bei 35° α-[trans-Dekahydronaphthyliden-(2)]-propionitril (S. 69).

3. ***1.1-Dimethyl-$\Delta^{9,10}$-oktahydronaphthalin-dicarbonsäure-(5.6)*** $C_{14}H_{20}O_4$, Formel III. *B.* Beim Erhitzen von cis-4-[δ-Methyl-γ-pentenyl]-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2) (s. o.) mit 35%iger wäßriger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (Diels, Alder, *A.* **470**, 65, 82). — Krystalle (aus Wasser). F: 206—207°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in organischen Lösungsmitteln. — Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung erst nach mehrstündiger Einwirkung. Liefert beim Behandeln mit siedendem Acetylchlorid das Anhydrid (Syst. Nr. 2478).

8. Dicarbonsäuren $C_{19}H_{30}O_4$.

Ätiobiliansäure $C_{19}H_{30}O_4$, Formel IV, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

III. $H_2C \diagup^{C(CH_3)_2} \diagdown C \diagup^{CH_2} \diagdown CH\cdot CO_2H$
$H_2C \diagdown_{CH_2} \diagup C \diagdown_{CH_2} \diagup CH\cdot CO_2H$

IV. $H_2C \diagup^{CH_2} \diagdown C(H_3C) \diagup CH \diagdown CH \diagup CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$; $H_2C \diagup^{CH_2} \diagdown C(CH_3)\cdot CO_2H$
$H_2C \diagdown_{CH_2} \diagup C(H) \diagdown_{CH_2} \diagup CH_2$

9. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{36}O_4$.

Desoxyciloxansäure $C_{22}H_{36}O_4$, Formel V, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

```
                                  H3C  CH(CH3)·CH2·CH2·CO2H
                         H2C—CH2—C—CH—CH2
V.                  H3C   |          |        |
  HO2C·CH2·CH2·C——CH—CH——CH———CH2
                      H2C————CH2
```

10. Dicarbonsäuren $C_{26}H_{44}O_4$.

Dicarbonsäure $C_{26}H_{44}O_4$ ***aus Dihydrocholesterin,*** Formel VI, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

```
                    H3C  CH(CH3)·[CH2]3·CH(CH3)2
           H2C—CH2—C—CH—CH2
      H3C   |        |      |
HO2C·CH2·C——CH—CH——CH———CH2
HO2C·HC—CH2—CH2
                 VI.

                          H3C  R
                 H2C—CH2—C—CH—CH2
            H3C   |        |      |
HO2C·CH2·CH2·C——CH—CH——CH———CH2
      HO2C·HC—CH2—CH2
                       VII.
```

11. Dicarbonsäuren $C_{27}H_{46}O_4$.

1. ***Dicarbonsäuren*** $C_{27}H_{46}O_4$ ***aus Cholesterin*** („Dihydro-Dielssäure") ***und aus Koprostanol oder Epikoprostanol,*** Formel VII [R = $CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$], s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

2. ***Dicarbonsäure*** $C_{27}H_{46}O_4$ ***aus Cholestanol oder Epicholestanol,*** Formel VIII [R = $CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$], s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

```
                    H3C  R
           H2C—CH2—C—CH—CH2
      H3C   |        |      |
HO2C·CH2·C——CH—CH——CH———CH2
HO2C·CH2·HC—CH2—CH2
                 VIII.

                         H3C  CH(CH3)·[CH2]3·CH(CH3)2
                H2C—CH2—C—CH—CH2
           H3C   |        |      |
H2C—CH2—C——CH—CH——CH———CH2
H2C—CH2—CH—CO2H  CO2H
                 IX.
```

3. ***Dicarbonsäure*** $C_{27}H_{46}O_4$ ***aus Cholestanon-(6),*** Formel IX, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

12. Dicarbonsäuren $C_{28}H_{48}O_4$.

Dicarbonsäure $C_{28}H_{48}O_4$ ***aus Ergostanol und Epiergostanol,*** Formel VII [R = $CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$], s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

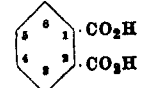
13. Dicarbonsäuren $C_{29}H_{50}O_4$.

Dicarbonsäure $C_{29}H_{50}O_4$ ***aus Sitostanon,*** Formel VII oder VIII [R = $CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$], s. 4. Hauptabteilung, Sterine. [MATERNE]

4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_8H_6O_4$.

1. ***Benzol-dicarbonsäure-(1.2), Phthalsäure*** $C_8H_6O_4$, s. nebenstehende Formel (H 791; E I 349). Die von Phthalsäure abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert.



Bildung und Darstellung von Phthalsäure sowie Phthalsäureanhydrid.

Phthalsäureanhydrid entsteht beim Leiten von Naphthalin-Dampf und Luft über verschiedene, meist Vanadinsäure oder Vanadate enthaltende Katalysatoren bei höherer Temperatur (CONOVER, GIBBS, *J. ind. eng. Chem.* 14, 120; *C.* 1922 I, 809; MAXTED, *J. Soc. chem. Ind.*

47, 103 T; *C.* **1928** I, 3029; Wohl, D.R.P. 379822; *Frdl.* **14**, 450; I. G. Farbenind., D.R.P. 445565; *C.* **1927** II, 868; *Frdl.* **15**, 396; Verein für chemische und metallurgische Produktion, D.R.P. 478192; *C.* **1929** II, 3252; *Frdl.* **16**, 669; Barrett Co., A.P. 1374722; *C.* **1922** II, 1055). Ausbeuten an Phthalsäureanhydrid beim Leiten von Naphthalin und Luft über verschiedene Katalysatoren bei 397—456°: Conover, Gibbs, *J. ind. eng. Chem.* **14**, 122. Ausführung der Reaktion im Laboratoriumsmaßstab: H. E. Fierz-David, L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 164. Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid entstehen ferner beim Erhitzen von Naphthalin mit Luft in Gegenwart von Sodalösung unter Druck auf 260°, neben anderen Produkten (Schrader, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 333; *C.* **1921** I, 537). Beim Belichten einer Mischung von Naphthalin und Chlorpikrin, neben Benzoesäure (Piutti, Badolato, *R. A. L.* [5] **33** I, 477). Beim Einleiten von Chlor in eine erwärmte Suspension von Naphthalin in verd. Natronlauge, der eine aus Mangandioxyd und Kaliumhydroxyd erhaltene Schmelze zugefügt wurde (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 377990; *C.* **1924** I, 1101; *Frdl.* **14**, 441).

Beim Leiten von o-Xylol und Luft über Zinnvanadat, am besten bei 290° (Maxted, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 103 T; *C.* **1928** I, 3029). Neben anderen Produkten bei der Belichtung einer Mischung von Pseudocumol und Chlorpikrin (Piutti, Badolato, *R. A. L.* **33** I, 478). Beim Leiten von Tetralin und Luft über Zinnvanadat bei 280° (M.). Aus Tetralin durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung (v. Braun, *B.* **56**, 2333; v. B., Tetralin-Ges., D.R.P. 405459; *C.* **1925** I, 1531; *Frdl.* **14**, 453). Bei der Oxydation von Hydrinden mit Permanganat in alkal. Lösung (v. Braun, *B.* **56**, 2334). Beim Erhitzen von β-Naphthochinon mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf 90—95° (Charrier, Beretta, *G.* **54**, 992). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Anthracen mit Luft in Gegenwart von Sodalösung auf 260° unter Druck (Schrader, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 336; *C.* **1921** I, 537). Beim Erhitzen von 1.2-Dibrom-benzol mit Kaliumcyanid und Kupfer(I)-cyanid in Wasser auf 200° (Rosenmund, Struck, D.R.P. 327049; *C.* **1921** II, 73; *Frdl.* **13**, 270).

In geringen Mengen neben anderen Produkten bei der Druckoxydation von Steinkohle in Gegenwart von Sodalösung bei 250° (F. Fischer, Schrader, *Abh. Kenntnis Kohle* **5**, 209; *C.* **1922** IV, 1064; Fi., Schr., Treibs, *Abh. Kenntnis Kohle* **5**, 269, 281, 289; *C.* **1922** IV, 1065.

Physikalische Eigenschaften von Phthalsäure.

Röntgenographische Untersuchung: Herzog, *Phys. Z.* **27**, 379; *C.* **1926** II, 558; Becker, Jancke, *Ph. Ch.* **99**, 260. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 4650,7 cal_{15}/g (in Luft gewogen) (Verkade, Coops, *R.* **47**, 608). Lichtabsorption wäßr. Lösungen zwischen 360 und 220 mμ: Dahm, *J. opt. Soc. Am.* **15**, 266; *C.* **1928** I, 1682. Luminescenz bei Erregung mit Kathodenstrahlen: Marsh, *Soc.* **1927**, 126. Fluorescenzspektrum einer alkal. Lösung bei Ultraviolett-Bestrahlung: Albrecht, *Ph. Ch.* **136**, 329. Die an Handelspräparaten beobachtete Triboluminescenz verliert sich mit fortschreitender Reinigung (Ghigi, *G.* **57**, 286).

100 g Wasser lösen bei 20° 0,574 g Phthalsäure (Freundlich, Slottman, *Bio. Z.* **188**, 106; vgl. Smith, *Am. Soc.* **43**, 1920). Löslichkeit (g in 100 g Lösung) von Phthalsäure in Wasser zwischen 25° (0,7014) und 85° (7,687): McMaster, Bender, Weil, *Am. Soc.* **43**, 1207. Löslichkeit in 10%iger und 15%iger Natriumsulfat-Lösung bei 25—85°: McM., B., W.; in wäßr. Lösungen der Natriumsalze der Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und 1-Äthyl-benzol-sulfonsäure-(4) bei 20°: Fr., Sl. Bei 25° lösen 100 g p-Cymol ca. 0,026 g (Wheeler, *Am. Soc.* **42**, 1845). Phthalsäure ist löslich in flüssigem Schwefelwasserstoff (Quam, *Am. Soc.* **47**, 105), unlöslich in flüssigem Schwefeldioxyd und Ammoniak (de Carli, *G.* **57**, 351). Verteilung (bei 25°) zwischen Wasser und Xylol und zwischen Wasser und Äther: Smith, *J. phys. Chem.* **25**, 223, 623; zwischen Wasser und Olivenöl: Böeseken, Waterman, *Versl. Akad. Amsterdam* **20** [1911/12], 565; zwischen Glycerin und Aceton: Smith, *J. phys. Chem.* **25**, 733. Ausscheidung gefärbter Krystalle aus Methylviolett enthaltenden Lösungen in 50%igem Alkohol: Tammann, Laass, *Z. anorg. Ch.* **172**, 79. Einfluß auf die Bildung von Gelatine-Gel: Popoff, Seisoff, *Bio. Z.* **156**, 100.

Schmelzdiagramm des binären Systems mit Phthalsäureanhydrid (Eutektikum, E: 129,7° bei ca. 2 Gew.-% Phthalsäure): Monroe, *J. ind. eng. Chem.* **11**, 1118; *C.* **1921** I, 285. Dichte von Lösungen in Anilin bei 30°: Pound, *J. phys. Chem.* **31**, 553. Bewegung auf Wasser: Zahn, *R.* **45**, 790. Adsorption an Kohle aus wäßr. Lösung: Schilow, Nekrassow, *Ph. Ch.* **130**, 68; **Ж.** **60**, 107; Heyne, Polanyi, *Ph. Ch.* **132**, 393; aus alkoh. Lösung: Griffin, Richardson, Robertson, *Soc.* **1928**, 2708.

Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: Remesow, *Bio. Z.* **207**, 77; in Alkohol bei 30°: Hunt, Briscoe, *J. phys. Chem.* **33**, 1503; in Anilin bei 30°: Pound, *J. phys. Chem.* **31**, 559; in Alkohol bei steigendem Zusatz von Ammoniak, Harnstoff oder Aminen bei 25°: Hölzl, *M.* **47**, 776. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen Luft und einer Lösung von Phthalsäure in sehr verd. Salzsäure: Frumkin, Donde, Kulvarskaya, *Ph. Ch.* **123**, 334.

Elektrolytische Dissoziationskonstante [1]) der 1. Stufe k_1 in wäßr. Lösung bei 18°: $1,70\times10^{-3}$ (potentiometrisch bestimmt; unter Berücksichtigung der Ionenaktivitäten) (MIZUTANI, *Ph. Ch.* 118, 322); bei 50°: $1,01\times10^{-3}$ (potentiometrisch bestimmt; unter Berücksichtigung der Ionenaktivitäten) (ÖLANDER, *Ph. Ch.* [A] 144, 72). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 2. Stufe k_2 in wäßr. Lösung bei 15°: 8×10^{-6} (kolorimetrisch bestimmt) (I. M. KOLTHOFF, Der Gebrauch von Farbenindikatoren, 2. Aufl. [Berlin 1923], S. 166); bei 18°: $10,5\times10^{-6}$ (potentiometrisch bestimmt) (MI., *Ph. Ch.* 118, 322), 4×10^{-6} (potentiometrisch bestimmt) (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* 140, 297); bei 30°: $4,65\times10^{-6}$ (potentiometrisch bestimmt) (MORTON, *Soc.* 1928, 1410). Dissoziationskonstanten der 1. und 2. Stufe bei 18° in Methanol-Wasser-Gemischen: MIZUTANI, *Ph. Ch.* 118, 333; KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 46; in Alkohol-Wasser-Gemischen: MI., *Ph. Ch.* 118, 322. Dissoziationskonstanten der 1. und 2. Stufe in wäßr. Aceton: I. M. KOLTHOFF, Säure-Basen-Indikatoren [Berlin 1932], S. 218. p_H wäßr. Lösungen von Phthalsäure + Natriumphthalat: CRAY, WESTRIP, *Trans. Faraday Soc.* 21, 331; *C.* 1926 I, 3258.

Katalytische Wirkung von Phthalsäure auf die Zersetzung von Nitramid: BRÖNSTED, PEDERSEN, *Ph. Ch.* 108, 205. Einfluß auf die Inversion von Saccharose durch Salzsäure und auf die Zersetzung von Glucose durch Alkali: WATERMAN, GROOT, *Versl. Akad. Amsterdam* 28, 679, 680; *C.* **1921** I, 131.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Vgl. a. das chemische Verhalten von Phthalsäureanhydrid (Syst. Nr. 2479). — Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat in verd. Natronlauge bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. 61, 657; *C.* **1931** II, 428. Saures Kaliumphthalat wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (z. B. bei EMK-Messungen mit Hilfe der Wasserstoff-Elektrode) zum sauren Kaliumsalz der cis-Hexahydrophthalsäure reduziert (DRAVES, TARTAR, *Am. Soc.* 47, 1227). Phthalsäure gibt bei der elektrolytischen Reduktion (vgl. H 793) in schwefelsaurer, wäßrig-alkoholischer Lösung an Bleielektroden trans-$\Delta^{3.5}$-Dihydro-phthalsäure und deren Diäthylester (S. 576) (SOMLO, *Z. El. Ch.* 35, 775). Geschwindigkeit der Hydrierung von Natriumphthalat durch Wasserstoff bei Gegenwart von Nickeloxyd unter Druck (vgl. H 793): IPATJEW, RASUWAJEW, *B.* 59, 309. Überführung von Phthalsäure und phthalsauren Salzen in Benzoesäure und Benzol durch Erhitzen mit Wasser unter gewöhnlichem und erhöhtem Druck: SCHRADER, WOLTER, *Abh. Kenntnis Kohle* 6, 85, 92, 93, 94, 95, 96; *C.* **1924** I, 2424; durch Erhitzen mit Sodalösung unter Druck: F. FISCHER, SCHR., *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 309; *C.* **1922** III, 1187. Beim Einleiten von Chlor in eine eiskalte Lösung von Phthalsäure (vgl. H 793) in verd. Natronlauge oder Kalilauge erhält man neben 4-Chlor-phthalsäure auch etwas 4.5-Dichlor-phthalsäure (AYLING, *Soc.* **1929**, 253). Beim Erwärmen des Silbersalzes mit Jod in Benzol entsteht eine komplexe Verbindung, die beim Behandeln mit Wasser in Silberjodid, Silberjodat und Phthalsäure zerfällt (WIELAND, FISCHER, *A.* 446, 75; vgl. BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* 15 [1882], 460). Phthalsäure gibt bei 4-stdg. Erhitzen mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 215° 4-Sulfo-phthalsäure (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* 186, 1498). Bei der Einw. von siedendem Thionylchlorid erhält man Phthalsäureanhydrid (MCMASTER, AHMANN, *Am. Soc.* 50, 148). Phthalsäure liefert bei der Einw. von Hexamethylentetramin N.N'-Methylendi-phthalimid (Syst. Nr. 3211) (PASSERINI, *G.* 58, 335).

Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 412. Über Giftwirkung auf Pflanzen vgl. MOORE, CAMPBELL, *J. agric. Res.* 28 [1924], 402. Neutrales Kaliumphthalat wirkt auf junge Bohnenpflanzen nicht ein (CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* 51 I, 203). Einfluß von saurem Kaliumphthalat auf das Wachstum von Tomaten- und Gerstenkeimlingen: DUSTMAN, *Ber. Physiol.* 28 [1924], 66; *C.* **1925** I, 852. Wachstumshemmende Wirkung auf Bac. tuberculosis: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* 25, 129; *C.* **1925** I, 2699.

Analytisches.

Vgl. a. Nachweis und Bestimmung von Phthalsäurediäthylester, S. 585—586. — Der H 796 angegebene Nachweis auf Grund der Bildung von Fluorescein beim Erhitzen mit Resorcin und konz. Schwefelsäure ist nicht spezifisch (TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5 [1922], 605; HOLDE, BLEYBERG, AZIZ, *Z. ang. Ch.* 42, 283). Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Krystallform und durch Überführung in verschiedene Salze: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 390. Eine ca. 2%ige Lösung von Phthalsäure gibt mit einigen Kubikzentimetern 4%iger Kupfersulfat-Lösung, der unmittelbar vor Ausführung der Reaktion wenig

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] geben MAXWELL, PARTINGTON (*Trans. Faraday Soc.* 33 [1937], 671) die Werte $k_1 = 1,05\times10^{-3}$, $k_2 = 5,2\times10^{-6}$ an (bei 25°; potentiometrisch bestimmt, für die Ionenstärke $\mu = 0,03$ berechnet). Nach HAMER, PINCHING, ACREE (*Bur. Stand. J. Res.* 35 [1945], 539; *Chem. Abstr.* 40 [1946], 3044) und H., A. (*Bur. Stand. J. Res.* 35, 381; *Chem. Abstr.* 40, 1379) ist bei 25° $k_1 = 1,12\times10^{-3}$; $k_2 = 3,9\times10^{-6}$.

Pyridin zugesetzt wurde, keine Fällung (Unterscheidung von Terephthalsäure) (RIPAN, *Bulet. Cluj* 3 [1926], 308; *Chem. Abstr.* 21 [1927], 3858). Phthalsäure wird durch Kaliumdichromat in heißer schwefelsaurer Lösung vollständig oxydiert und kann durch Ermittlung des Dichromatverbrauchs bestimmt werden (TÄUFEL, WAGNER, *Fr.* 67, 19). Phthalsäure läßt sich neben Benzoesäure durch Fällung als Bleisalz annähernd bestimmen (SCHRADER, WOLTER, *Abh. Kenntnis Kohle* 6, 86; *C.* 1924 I, 2424).

Salze der Phthalsäure (Phthalate).

Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_8H_4O_4$ (E I 350). Die Löslichkeit in Wasser nimmt beim Einleiten von Ammoniak ab (WEITZ, *Z. El. Ch.* 31, 546). — Hydroxylaminsalz $2NH_2\cdot OH + C_8H_6O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 134,5° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* 47, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Neutrales Natriumphthalat $Na_2C_8H_4O_4 + 3{,}5\,H_2O$ (vgl. H 796; E I 350). Zur Zusammensetzung vgl. FOOTE, SMITH, *Am. Soc.* 46, 84. Zustandsdiagramm des ternären Systems Natriumphthalat-Natriumsulfat-Wasser bei 0°, 25° und 35°: F., SM., *Am. Soc.* 46, 87; vgl. NORTON, JOHNSTON, *Am. J. Sci.* [5] 12, 479; *C.* 1927 I, 689. Flockungsvermögen für Eisen(III)-hydroxyd-Sol: WEITZ, STAMM, *B.* 61, 1151. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen wäßrigen und butylalkoholischen Lösungen bei 25°: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* 34, 379. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: LORENZ, SCHEUERMANN, *Z. anorg. Ch.* 117, 129. — Kaliumphthalate: $2\,KC_8H_5O_4 + C_8H_6O_4$. *B.* Entsteht beim Abkühlen einer gesättigten wäßrigen Lösung von $KC_8H_5O_4$ (DODGE, *Am. Soc.* 42, 1656). Nadeln. — $KC_8H_5O_4$ (H 796; E I 350). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 25° 10,23 bis 10,25, bei 35° 12,67, beim Siedepunkt 36,12 g $KC_8H_5O_4$ (HENDRIXSON, *Am. Soc.* 42, 727). Einfluß auf die Koagulation von Milchalbumin und Eieralbumin: ZOLLER, *Am. Soc.* 43, 915. Lichtabsorption wäßr. Lösungen: SAUNDERS, *C.* 1928 II, 1361. Durch EMK-Messungen ermittelte p_H-Werte von Lösungen in Wasser bei 25°: OAKES, SALISBURY, *Am. Soc.* 44, 949; WOOD, MURDICK, *Am. Soc.* 44, 2009; DRAVES, TARTAR, *Am. Soc.* 47, 1227; von Lösungen in Natronlauge verschiedener Konzentration bei 18°: KOLTHOFF, *Bio. Z.* 195, 245; in Natronlauge und Salzsäure verschiedener Konzentration bei 10—60°: K., TEKELENBURG, *R.* 46, 37. Zeitliche Änderungen des Potentials der wäßr. Lösung gegen die Wasserstoff-Elektrode (vgl. MERILL, *Am. Soc.* 43, 2690; OA., S.; W., MU.; CLARK, *Am. Soc.* 44, 1072) sind durch Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz (s. S. 582) zu erklären (D., T.). Saures Kaliumphthalat gibt mit Krystallviolett zwischen p_H 2,2 und 4,4 flockige Niederschläge (ZOLLER, *Am. Soc.* 43, 914). Verwendung als Urmaß in der Acidimetrie: HENDRIXSON, *Am. Soc.* 42, 725; DODGE, *Am. Soc.* 42, 1655; KLING, LASSIEUR, *Chim. et Ind.* 11 [1924], 1555; *C.* 1924 II, 1116. Prüfung auf Reinheit: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 632. — $K_2C_8H_4O_4$ (H 796; E I 350). Bei 20° lösen sich in 100 cm³ absol. Alkohol 16,1, in 100 cm³ 95%igem Alkohol 25,2, in 100 cm³ absol. Methanol 792 mg (HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* 16 [1927], 11). Lösungsvermögen wäßr. Lösungen für das Salz $[Co(NH_3)_5Cl]Br_2$ bei 0°: BRÖNSTED, PETERSEN, *Am. Soc.* 43, 2286. — Kupfersalze: $CuC_8H_4O_4 + H_2O$ (H 796; E I 350). Löst sich bei 30° in etwa 30 Tln. Wasser (POOLE, *Soc.* 1928, 1378). — $CuC_8H_4O_4 + Na_2C_8H_4O_4 + 2H_2O = Na_2[Cu(C_8H_4O_4)_2(H_2O)_2]$. Blaue Schuppen. Wird durch kalten 50%igen Alkohol hydrolysiert (RILEY, *Soc.* 1929, 1310). Potentiometrische Untersuchung der Stabilität: R.

Magnesiumsalz. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen wäßrigen und butylalkoholischen Lösungen bei 25°: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* 34, 379.

Thallium(I)-salz. Prismen. F: 168—170° (CHRISTIE, MENZIES, *Soc.* 127, 2370).

$Mo(OH)C_8H_4O_4 + 3H_2O$. *B.* Aus Dinatriumphthalat und $(NH_4)_2MoCl_5 + H_2O$ in warmer wäßriger Lösung (BUCKNALL, CARTER, WARDLAW, *Soc.* 1927, 519). Braun. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalilaugen. — Uranylsalz $UO_2C_8H_4O_4$. Citronengelb, mikrokrystallin (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109, 242, 268). Ziemlich beständig beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton.

Phthalatopentamminkobalt(III)-nitrat $[Co(NH_3)_5(C_8H_4O_4)]NO_3 + 2\,H_2O$. *B.* Aus $[Co(NH_3)_5(CO_3)]NO_3$ und Phthalsäure in Wasser bei 60° (DUFF, *Soc.* 123, 563, 569). Rötliche Krystalle. Mäßig löslich in kaltem Wasser. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: D., *Soc.* 123, 573. Gibt keinen Niederschlag mit Kaliumchromat. — Phthalatodipentamminkobalt(III)-nitrat $[(Co(NH_3)_5)_2(C_8H_4O_4)](NO_3)_4$. *B.* Man erwärmt das Salz $[Co(NH_3)_5(CO_3)]NO_3 + H_2O$ mit verd. Salpetersäure auf 45°, neutralisiert die Lösung mit 2n-Natronlauge und erwärmt mit 1 Mol Dinatriumphthalat auf 45° (DUFF, *Soc.* 123, 561, 568). Rötliche Krystalle. Mäßig löslich in warmem Wasser. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: D., *Soc.* 123, 573. Die wäßr. Lösung gibt mit Kaliumchromat einen bräunlichgelben Niederschlag. — cis-Phthalatodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Co\,en_2(C_8H_4O_4)]X$: Bromid $[Co\,en_2(C_8H_4O_4)]Br + 3H_2O$. *B.* Aus dem Salz $[Co\,en_2(CO_3)]Br + xH_2O$ (E II 4, 686) und Phthalsäure in siedendem Wasser (D., *Soc.* 119, 1984). Violettrote Tafeln. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: D., *Soc.* 121, 454. — Nitrat $[Co\,en_2(C_8H_4O_4)]NO_3 + 2{,}5H_2O$. Violette Nadeln (D., *Soc.* 119, 1984). — Saures Phthalat $[Co\,en_2(C_8H_4O_4)]C_8H_5O_4$. Rosa Tafeln (D.,

Soc. **119**, 1984). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Saures Phthalat der trans-Dichloro-diäthylendiaminkobalt(III)-base (vgl. E II 4, 684) $[Co\,en_2Cl_2]C_8H_5O_4$. Smaragdgrüne Tafeln (D., *Soc.* **119**, 1987).

Saure Phthalate sekundärer und tertiärer acyclischer Amine. Verteilung zwischen Glycerin und Aceton bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 731, 734.

Funktionelle Derivate der Phthalsäure.

Phthalsäure-monomethylester $C_9H_8O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 797). Kryoskopisches Verhalten in p-Toluidin: GOLDSCHMIDT, OVERWIEN, *Ph. Ch.* [A] **143**, 371. — Zerfällt oberhalb 125° rasch in Phthalsäureanhydrid und Methanol (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* **5**, 201; *C.* **1927** I, 78). Liefert beim Erhitzen im Vakuum mit l-Menthol bei Gegenwart von Natrium auf 90° Phthalsäure-mono-l-menthylester (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2057).

Phthalsäure-dimethylester, Dimethylphthalat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 797; E I 350). *B.* Aus 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan (Syst. Nr. 2366) beim Eindampfen mit Methanol im Vakuum (OTT, *B.* **55**, 2124). — *Darst.* Durch $1^1/_2$-stdg. Kochen von Phthalsäure mit 5 Tln. 15%iger methylalkoholischer Schwefelsäure (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* **5** [1926], 196). — Kp_{760}: 283,7° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 20, 111); Kp_{763}: 283,8° (GARDNER, BREWER, *Ind. eng. Chem.* **29** [1937], 179; *C.* **1937** II, 3304). Dampfdruck zwischen 82° (0,3 mm) und 151° (11,6 mm): G., B. D_{25}^{25}: 1,188; n_D^{20}: 1,5138 (G., B.). Dipolmoment: 2,3 D (verd. Lösung; Benzol) (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 424), 2,8 D (verd. Lösung; Benzol) (WEISSBERGER, WLILIAMS, *Ph. Ch.* [B] **3**, 370). 1000 g Wasser lösen bei 25° ca. 4 g (HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* **17**, 459; *C.* **1928** II, 760). Phthalsäuredimethylester bildet binäre Azeotrope mit 1-Brom-naphthalin (Kp_{760}: 278,85°; 61 Gew.-% 1-Brom-naphthalin) und mit Acenaphthen (Kp_{760}: 276,35°: 66,5 Gew.-% Acenaphthen) (LECAT).

Zersetzt sich auch bei 50-stdg. Kochen kaum (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* **5**, 196; *C.* **1927** I, 78). Liefert beim Behandeln mit Methylmagnesiumbromid in Benzol anfangs bei Zimmertemperatur, später auf dem Wasserbad 1.2-Bis-[α-oxy-isopropyl]-benzol (OTT, *B.* **61**, 2123). Gibt bei der Umsetzung mit 5 Mol Phenylmagnesiumbromid und Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf und unter vermindertem Druck 10.10-Diphenyl-anthron-(9) (HOWELL, *Am. Soc.* **42**, 2335; vgl. BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* **1927**, 506, 510). — Schmeckt intensiv bitter (HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* **17**, 459; *C.* **1928** II, 760). Giftwirkung auf Mäuse: HA., HO. Zur pharmakologischen Wirkung vgl. a. F. FLURY, O. KLIMMER in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 176. — Phthalsäuredimethylester findet unter dem Namen Palatinol M als Weichmachungsmittel für plastische Massen und Kautschuk-Mischungen Verwendung (NOLL, *Ch. Z.* **51** [1927], 566; TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 197, 231, 232; I. MELLAN, Industrial solvents [New York 1939], S. 423; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 389).

$C_{10}H_{10}O_4 + TiCl_4$. Hellgelbes krystallines Pulver (SCAGLIARINI, TARTARINI, *R. A. L.* [6] **4**, 322). Zersetzt sich an feuchter Luft. — $C_{10}H_{10}O_4 + SnCl_4$(?). Krystallines Pulver. F: 146° (Zers.) (HIEBER, *A.* **439**, 126). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln in der Kälte. — $C_{10}H_{10}O_4 + SnBr_4$. Ein Gemisch aus je 1 Mol der Komponenten scheidet bei —20° außerordentlich hygroskopische, in Ligroin leicht lösliche Krystalle aus, die bei Zimmertemperatur schmelzen (H., *A.* **439**, 130).

Phthalsäure-monoäthylester $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 797; E I 350). Zerfällt nach NAGEL, ABELSDORFF (*Wiss. Veröff. Siemens* **5**, 201; *C.* **1927** I, 78) schon bei längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur in Phthalsäureanhydrid und Äthylalkohol. Geschwindigkeit der Veresterung durch wenig Wasser enthaltenden Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, ANTROPP, *M.* **52**, 324.

Phthalsäure - methylester - äthylester $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 798). *B.* Durch Umsetzung von Phthalsäure-monoäthylester mit Thionylchlorid und mit Methanol (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* **5**, 201; *C.* **1927** I, 78). — Zersetzt sich bei 50-stdg. Kochen im Kohlendioxydstrom teilweise unter Bildung von Phthalsäureanhydrid, Äthylen und Methanol.

Phthalsäure-diäthylester, Diäthylphthalat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 798; E I 351). *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Tetraäthylorthosilikat auf 160° (DEARING, REID, *Am. Soc.* **50**, 3060). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phthalsäure-dichlorid mit Äther in Gegenwart von Zink (KAUFMANN, FUCHS, *Ar.* **1924**, 124).

Erstarrt beim Abkühlen mit flüssiger Luft glasig (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 392; *C.* **1923** III, 1137). $D_4^{16,6}$: 1,1250 (KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 202); D_4^{80}: 1,1105 (POUND, *J. phys. Chem.* **30**, 794, 815); $D_4^{55,7}$: 1,0872 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 18). Viscosität bei 20°: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 14; Viscosität bei 55°: 0,04184 g/cm sec (MCBAIN,

HARVEY, SMITH, *J. phys. Chem.* **30**, 314). $n_{\alpha}^{16,8}$: 1,5010; $n_{D}^{16,8}$: 1,5049; $n_{\beta}^{16,8}$: 1,5157; $n_{\gamma}^{16,8}$: 1,5247 (KR.); $n_{\alpha}^{55,7}$: 1,4824; $n_{587,56}^{55,7}$: 1,4866; $n_{\beta}^{55,7}$: 1,4966; $n_{\gamma}^{55,7}$: 1,5057 (v. AU., H., *Ph. Ch.* [A] **143**, 18). Strömungsdoppelbrechung: V., W. Ultrarot-Absorptionsspektrum bei 1—2,5 μ: SMITH, BOORD, *Am. Soc.* **48**, 1515. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Diäthylphthalat: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **3**, 230; *C.* **1929** I, 840. Dipolmoment: 2,4 D (verd. Lösung; Benzol) (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 424).

1000 g Wasser lösen bei 25° ca. 1 g (HANDY, HOYT, *J. amer. pharm. Assoc.* **17**, 459; *C.* **1928** II, 760). Löslichkeit in Petroläther (Kp: 42—62° und Kp: 80—100°): PRINS, *R.* **42**, 26. Dampfdrucke von binären Gemischen mit Methanol oder Alkohol: FOOTE, DIXON, *Am. J. Sci.* [5] **17**, 149, 150; *C.* **1929** I, 1811. Diäthylphthalat ist mit Alkohol-Dampf etwas flüchtig (LYONS, *J. am. pharm. Assoc.* **11**, 263). Dichten und Brechungsindices einiger Gemische mit Naphthalin und mit 1.4-Dichlor-naphthalin: KROLLPFEIFFER, *A.* **430**, 202, 204.

Phthalsäurediäthylester zersetzt sich bei 8-stdg. Kochen im Kohlendioxyd-Strom unter Bildung von Äthylen, Äthylalkohol, Phthalsäureanhydrid und Phthalsäure-monoäthylester (?) (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* **5**, 197; *C.* **1927** I, 78). Liefert beim Kochen mit Magnesiumamidjodid $Mg(NH_2)I$ in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser Phthalimid (ODDO, CALDERARO, *G.* **53**, 72). Beim Erhitzen mit Äthylenglykol anfangs auf 190° und anschließend im Vakuum auf 300° erhält man polymere Glykolphthalate (s. S. 597) (CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* **51**, 2568). Bei $^3/_4$-stdg. Kochen mit Benzidin entsteht N.N'-Bis-[2-carbäthoxy-benzoyl]-benzidin (LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1928**, 251). Phthalsäurediäthylester gibt beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid und Destillieren des Reaktionsprodukts 10.10-Diphenyl-anthron-(9) (SHIBATA, *Soc.* **95** [1909], 1453; HEWITT, STEINBERG, *Pr. chem. Soc.* **28** [1913], 140; HOWELL, *Am. Soc.* **42**, 2333; BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* **1927**, 510). Die Umsetzung mit o-Tolylmagnesiumbromid in Äther führt zu 2.2'-Dimethyl-2''-o-toluyl-triphenylcarbinol (E II 8, 259) (WEISS, KORCZYN, HEIDRICH, *M.* **45**, 210 Anm.). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 414; F. FLURY, O. KLIMMER in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 176.

Zur Verwendung als Weichmachungsmittel (Palatinol A) vgl. a. NOLL, *Ch. Z.* **51** [1927], 566; TH., H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 197, 231, 232; I. MELLAN, Industrial solvents [New York 1939], S. 424; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 386. Zur Verwendung als Vergällungsmittel für Alkohol vgl. HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* **11** [1923], 928; UTZ, *P. C. H.* **65** (1924], 202.

Nachweis von Phthalsäurediäthylester. Mit Phthalsäurediäthylester denaturierter Alkohol gibt bei teilweisem Eindampfen und Eingießen in sehr verd. Natronlauge eine milchige Trübung (RALEIGH, MARIE, *Am. Soc.* **47**, 590). Beim Eindampfen einer größeren Probe mit verd. Natronlauge, Ansäuern mit Salzsäure, Extrahieren mit Alkohol + Äther und Erhitzen des Extrakts entsteht ein Sublimat von Phthalsäureanhydrid (THOMS, *Apoth.-Ztg.* **39**, 1426; *C.* **1925** II, 1105). Ätherische Öle, denen Phthalsäurediäthylester zugesetzt ist, geben bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge eine krystallinische Ausscheidung von Kaliumphthalat (THOMS, UNGER, *Ar.* **1926**, 574; HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* **15**, 458; **16**, 7; *C.* **1926** II, 1701; **1927** I, 2248); beim Eindampfen des Verseifungsprodukts, Versetzen mit Phosphorsäure und Sublimieren tritt Phthalsäureanhydrid auf (E. GILDEMEISTER in BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. IV [Berlin 1933], S. 1015).

Zum Nachweis von Phthalsäurediäthylester in Alkohol führt CALVERT (*Am. J. Pharm.* **94**, 702; *C.* **1923** IV, 733) die beim Eindampfen mit Alkalilauge entstehende Phthalsäure durch Umsetzung mit Phenol und Schwefelsäure in Phenolphthalein über, das am Verhalten gegen Alkali erkannt wird; vgl. a. LEFFMANN, TRUMPER, *Am. J. Pharm.* **97** [1925], 509; SCOTT, WILL, *J. am. pharm. Assoc.* **16**, 417; *C.* **1927** II, 612; SZANCER, *P. C. H.* **70**, 503; *C.* **1929** II, 2232. Das Verfahren eignet sich auch zum Nachweis in Parfümen (BREITHUT, APFELBAUM, *Ind. eng. Chem.* **17**, 534; *C.* **1925** II, 1100). LYONS (*J. am. pharm. Assoc.* **11** [1922], 264) weist die bei der Verseifung entstandene Phthalsäure durch die beim Erhitzen mit Resorcin und Schwefelsäure und Auflösen in Alkali auftretende gelbgrüne Fluorescenz (s. a. S. 582) nach; das Verfahren ist wiederholt modifiziert und auch zum Nachweis in äther. Ölen vorgeschlagen worden (vgl. z. B. HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* **11**, 936; **14**, 228; **15**, 456; *C.* **1923** III, 1359; **1925** II, 2108; **1926** II, 1701; ANDREW, *Ind. eng. Chem.* **15**, 838; *C.* **1923** IV, 908; UTZ, *P. C. H.* **65** [1924], 205; LEFFMANN, *Am. J. Pharm.* **96**, 504; *C.* **1924** II, 2800; THOMS, *Apoth.-Ztg.* **39**, 1426; **40**, 196; *C.* **1925** II, 1105; **1926** II, 1701; HALEY, *Ind. eng. Chem.* 18 [1926], 1313); über Fehlerquellen des Verfahrens vgl. z. B. RALEIGH, MARIE, *Am. Soc.* **47**, 589; THOMS, *Apoth.-Ztg.* **39**, 1426; BÜMMING, *Apoth.-Ztg.* 48, 615; *C.* **1933** II, 1045. Der von EILLES (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **45**, 380; *C.* **1924** I, 255) beschriebene Nachweis durch Erhitzen der entstandenen Phthalsäure mit Pyrogallol und konz. Schwefelsäure (Auftreten einer violettroten bis blauroten Färbung) ist unzuverlässig (WEWERS, *Pharm. Ztg.* **69**, 346; *C.* **1924** II, 251; UTZ, *P. C. H.* **65** [1924], 203; HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* **14**, 222; THOMS, *Apoth.-Ztg.* **39**, 1426;

C. 1925 II, 1105; SCHMITT, *Z. Unters. Lebensm.* 51, 56; C. 1926 I, 3284; vgl. a. LEFFMANN, TRUMPER, *Am. J. Pharm.* 97, 510; C. 1926 I, 183).

Quantitative Bestimmung von Phthalsäurediäthylester in Alkohol durch Verseifung mit Kalilauge oder Natronlauge und titrimetrische Ermittlung des Alkaliverbrauchs: SZANCER, *P. C. H.* 70 [1929], 503. Bestimmung in äther. Ölen durch Wägung des bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge entstandenen Kaliumphthalats: THOMS, UNGER, *Ar.* 1926, 573; HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* 16, 12; C. 1927 I, 2248; WALBAUM, ROSENTHAL, *J. pr.* [2] 124, 73; *Ber. Schimmel* 1929, 195.

Phthalsäure-monopropylester $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Propylalkohol auf dem Wasserbad (BRUNEL, *Am. Soc.* 45, 1335). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 54—55°.

Phthalsäure-methylester-propylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phthalsäure-methylester-chlorid und Propylalkohol (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* 5, 203; C. 1927 I, 78). — Kp: 294—296° (unter sehr geringer Zersetzung). — Zersetzt sich bei längerem Kochen im Kohlendioxyd-Strom unter Bildung von Propylen und Methanol.

Phthalsäure-dipropylester, Dipropylphthalat $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phthalsäure und Propylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* 5, 199). — Kp: 304—305°. — Zersetzt sich bei mehrstündigem Kochen in Kohlendioxyd-Atmosphäre teilweise unter Bildung von Phthalsäureanhydrid, Propylen und Propylalkohol.

Phthalsäure-methylester-isopropylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phthalsäure-methylester-chlorid und Isopropylalkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* 5, 204; C. 1927 I, 78). — Destilliert auch im Vakuum nicht unzersetzt. Beim Kochen in Kohlendioxyd-Atmosphäre entstehen Methanol und Propylen.

Phthalsäure-diisopropylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4[CO_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$ (H 798). Besitzt schwachen Geruch und scharfen bitteren Geschmack. $D_{15,6}^{15,6}$: 1,0625; n_D^{20}: 1,4900 (HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* 17, 460; C. 1928 II, 760).

Phthalsäure-monobutylester $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Bei 8-stdg. Kochen von Phthalsäureanhydrid mit Butylalkohol (DU PONT DE NEMOURS & Co., A. P. 1554032; C. 1926 I, 495). — Tafeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 73—74°. Löslich in organischen Lösungsmitteln sowie in Alkalien.

Phthalsäure-methylester-butylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäure-methylester-chlorid und Butylalkohol (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* 5, 205; C. 1927 I, 78). — Ist nicht destillierbar. Beim Kochen in Kohlendioxyd-Atmosphäre entstehen Methanol und Butylen.

Phthalsäure-äthylester-butylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Phthalsäure-monoäthylester und Butylbromid oder von Phthalsäure-monobutylester und Äthylbromid mit verd. Natronlauge (DU PONT DE NEMOURS & Co., A. P. 1554032; C. 1926 I, 495). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 327—330° (Zers.); Kp_{20}: 183°. $D_4^{21,8}$: 1,0793. n_D^{20}: 1,4950. Unlöslich in Wasser.

Phthalsäure-dibutylester, Dibutylphthalat $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Phthalsäureanhydrid mit Butylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (WEISSENBERGER, WALDMANN, *M.* 45, 395) oder von Chlorwasserstoff (DU PONT DE NEMOURS & Co., A. P. 1554032; C. 1926 I, 495). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{763}: 340,7° (GARDNER, BREWER, *Ind. eng. Chem.* 29 [1937], 179); Kp_{29}: 210°; Kp_{20}: 206° (DU P. DE N. & Co.). Dampfdruck zwischen 89° (0,1 mm) und 176,3° (4,1 mm): GA., BR., *Ind. eng. Chem.* 29, 181. $D_4^{21,8}$: 1,0501; n_D^{20}: 1,4911 (DU P. DE N. & Co.); D_{20}^{20}: 1,047; n_D^{20}: 1,4900 (GA., BR.). Viscosität bei 18°: ca. 0,0146 g/cm sec (WEI., WA.). — Zersetzt sich bei mehrstündigem Kochen teilweise unter Bildung von Phthalsäureanhydrid (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* 5, 200; C. 1927 I, 78). — Pharmakologisches Verhalten: F. FLURY, O. KLIMMER in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 177. — Findet unter dem Namen Palatinol C als Weichmachungsmittel für Nitrocellulose-Lacke Verwendung (NOLL, *Ch. Z.* 51 [1927], 566; TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 198, 231, 232; I. MELLAN, Industrial solvents [New York 1939], S. 424; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 387).

Saures Phthalat des d-Methyläthylcarbinols, Phthalsäure-mono-d-sek.-butylester $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$ (E I 351). F: 48° (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* 1926, 1935). $[\alpha]_D^{18}$: +39,5° (Alkohol) (W., S., SC.); $[\alpha]_D^{18}$: +37,2°; $[\alpha]_D^{19,6}$: +36,4°; $[\alpha]_D^{24}$: +35,1° (Alkohol) (LOMBAERS, *Bl. Soc. chim. Belg.* 33, 233; C. 1924 II, 2388). Rotationsdispersion in Alkohol

bei 19,8° und 34°: L. Schmelzdiagramm des binären Systems mit Phthalsäure-mono-dl-sek.-butylester: L., *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 235, 236. — Brucinsalz. F: 159° (W., S., So.).

Saures Phthalat des l-Methyläthylcarbinols, Phthalsäure-mono-l-sek.-butylester $C_{12}H_{14}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. $[\alpha]_D$: —38,4° (Alkohol; c = 5) (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* **127**, 1170).

Saures Phthalat des dl-Methyläthylcarbinols, Phthalsäure-mono-dl-sek.-butylester $C_{12}H_{14}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ (E I 351). F: 59—60° (korr.) (im Capillarröhrchen), 63—63,5° (korr.) (bei raschem Erhitzen einer erstarrten Schmelze von 3—3,5 g) (LOMBAERS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 243; *C.* **1924** II, 2388). Bei langsamem Abkühlen einer Schmelze tritt bei 54,1° ein Haltepunkt auf. Schmelzdiagramme der binären Systeme mit Phthalsäure-mono-d-sek.-butylester, mit dl-sek.-Butylalkohol und mit Phthalsäureanhydrid (Eutektikum bei 53,6° und 5 Mol-% Phthalsäure-mono-dl-sek.-butylester) und des ternären Systems mit dl-sek.-Butylalkohol und Phthalsäureanhydrid: L., *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 238—243. — Zerfällt bei längerem Erwärmen auf den Schmelzpunkt unter vermindertem Druck teilweise in Phthalsäureanhydrid und dl-sek.-Butylalkohol (L., *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 245).

Phthalsäure-methylester-isobutylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phthalsäure-methylester-chlorid und Isobutylalkohol (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* **5**, 206; *C.* **1927** I, 78). — Gelbliches Öl. Kp: 303—304°. — Bei längerem Kochen in Kohlendioxyd-Atmosphäre entstehen Methanol und Isobutylen.

Phthalsäure-diisobutylester, Diisobutylphthalat $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Isobutylalkohol und Schwefelsäure (D: 1,71) in Toluol (I. G. Farbenind., D.R.P. 516135; *C.* **1931** I, 2265; *Frdl.* **16**, 2996). — Kp: 295—298° (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* **5**, 200; *C.* **1927** I, 78), 305—315° (NOLL, *Ch. Z.* **51** [1927], 566). D^{15}: 1,0490 (N.). — Zersetzt sich bei mehrstündigem Kochen teilweise unter Bildung von Phthalsäureanhydrid (NA., A.). — Über Verwendung als Weichmacher (Palatinol I C) vgl. NOLL; TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 199, 223; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 390.

Phthalsäure-methylester-tert.-butylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Phthalsäure-methylester-chlorid auf aus tert.-Butylalkohol und Äthylmagnesiumbromid hergestelltes tert.-Butylmagnesiumbromid (NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* **5**, 207; *C.* **1927** I, 78). — Nicht rein erhalten. Braunes Öl. Ist nicht unzersetzt destillierbar. — Beim Kochen unter Ausschluß von Luft entstehen Methanol und Isobutylen.

Saures Phthalat des d-Methylpropylcarbinols $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (E I 351). Vgl. dazu LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 592.

Saures Phthalat des dl-Methylpropylcarbinols $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (E I 351). *B.* Aus dl-Methylpropylcarbinol und Phthalsäureanhydrid in Pyridin bei Zimmertemperatur (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 591). — Krystalle (aus Äther). F: 62—63°.

Phthalsäure-diisoamylester, Diisoamylphthalat $C_{18}H_{26}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_5H_{11})_2$. Riecht schwach nach Isoamylalkohol. Kp_{744}: 330—338° (Zers.) (HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* **17**, 460; *C.* **1928** II, 760). $D_{15,6}^{15,6}$: 1,0220; n_D^{20}: 1,4871 (H., H.). — Ist als Weichmachungsmittel für Nitrocellulose- und Acetylcellulose-Lacke verwendbar (TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 199, 231, 232; I. MELLAN, Industrial solvents [New York 1939], S. 425; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 390).

Saures Phthalat des d-Methylisobutylcarbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 352). *B.* Durch Erhitzen von dl-Methylisobutylcarbinol mit 1 Mol Phthalsäureanhydrid auf 115° und Spaltung des entstandenen inakt. Phthalats mit Hilfe von Brucin in Aceton (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **65**, 509). — Ein nicht besonders gereinigtes Präparat zeigte $[\alpha]_D^{20}$: +51,8°.

Saures Phthalat des d-Methyl-n-hexyl-carbinols, Phthalsäure-mono-d-octyl-(2)-ester $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ (H 798; E I 353). Zur Bildung durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Brucin (H 798) vgl. KENYON, *Soc.* **121**, 2542. — $D_4^{??}$: 1,027; $D_4^{60,6}$: 1,022; $D_4^{80,5}$: 1,016; $D_4^{93,5}$: 1,015 (RULE, Mitarb., *Soc.* **1928**, 184). $\alpha_D^{90,5}$: +33,40°; $\alpha_{5780}^{90,5}$: +35,02°; $\alpha_{5461}^{90,5}$: +40,46° (unverdünnt; l = 10 cm) (R., Mitarb.). — Natriumsalz. Rotationsdispersion in wäßriger und alkoholischer Lösung bei 15—17°: RULE, MILES, MAC GILLIVRAY, *Soc.* **1929**, 2281; vgl. R., HILL, *Soc.* **1931**, 2651.

Saures Phthalat des l-Methyl-n-hexyl-carbinols, Phthalsäure-mono-l-octyl-(2)-ester $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ (H 798; E I 353). *B.* Wird aus den bei der Spaltung der inakt. Form mit Brucin in Aceton (H 798) erhaltenen Mutterlaugen durch teilweises Einengen, Eintragen in verd. Salzsäure und Umkrystallisieren aus 90%iger Essigsäure optisch rein erhalten (KENYON, *Soc.* **121**, 2540).

Saures Phthalat des d-Methylvinylcarbinols $C_{12}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Brucin in Aceton; das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form scheidet sich zuerst aus (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* **127**, 1175). — Nadeln (aus Petroläther). F: 52—53°. $[\alpha]_D$: +40,5° (Alkohol; c = 5). — Brucinsalz. Blättchen (aus Aceton). F: 120—122°.

Saures Phthalat des l-Methylvinylcarbinols $C_{12}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH_2$. *B.* Man säuert die bei der Spaltung der inakt. Form mit Brucin in Aceton erhaltenen leichter löslichen Anteile an und krystallisiert den erhaltenen Ester erst aus Ligroin und wenig Äther, dann mehrmals aus Ligroin um (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* **127**, 1175). — Krystalle. F: 52—53°. $[\alpha]_D$: —40,6° (Alkohol).

Saures Phthalat des dl-Methylvinylcarbinols $C_{12}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von dl-Methylvinylcarbinol mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid auf 100° (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* **127**, 1174). — Krystallisiert aus kaltem Ligroin in Nadeln vom Schmelzpunkt 5°.

Saures Phthalat des d-Äthylvinylcarbinols $C_{13}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Strychnin in Alkohol (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* **127**, 1175). — Blaßgelbes viscoses Öl. $[\alpha]_D$: +26,2° (Alkohol; c = 5). — Strychninsalz. F: 159—160°.

Saures Phthalat des dl-Äthylvinylcarbinols $C_{13}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von dl-Äthylvinylcarbinol mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid auf 100° (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* **127**, 1174). — Öl.

Saures Phthalat des d-Methylallylcarbinols $C_{13}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Brucin in Aceton; das Salz der rechtsdrehenden Form scheidet sich zuerst aus, das der linksdrehenden Form bleibt in den Mutterlaugen (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **81**, 429). — $[\alpha]_D^{24}$: +8,0° (Äther; c = 2,5).

Saures Phthalat des l-Methylallylcarbinols $C_{13}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Form. — Wurde nicht optisch rein erhalten. $[\alpha]_D^{24}$: —4° (Äther) (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **81**, 429).

Saures Phthalat des dl-Methylallylcarbinols $C_{13}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von dl-Methylallylcarbinol mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **81**, 429). — Sirup.

Saures Phthalat des l-Methylpropenylcarbinols $C_{13}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Brucin in Aceton (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **81**, 705). — Krystalle. $[\alpha]_D^{24}$: +30,8° (Äther; c = 26). — Brucinsalz. Krystalle (aus Aceton). $[\alpha]_D^{24}$: —13,7° (Alkohol; c = 5,6).

Saures Phthalat des dl-Methylpropenylcarbinols $C_{13}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von dl-Methylpropenylcarbinol mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **81**, 705). — F: 90°.

Saures Phthalat des l-Propylvinylcarbinols $C_{14}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin in Alkohol oder von Brucin in Aceton (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* **127**, 1176). — Krystallin. F: 58—60°. $[\alpha]_D$: —16,1° (Alkohol; c = 5). — Strychninsalz. F: 170—172°. — Brucinsalz. Nadeln (aus Aceton). F: 118—120°.

Saures Phthalat des dl-Propylvinylcarbinols $C_{14}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von dl-Propylvinylcarbinol mit überschüssigem Phthalsäureanhydrid auf 100° (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* **127**, 1174). — F: 62—63°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Saures Phthalat des d-Methyl-γ-butenyl-carbinols $C_{14}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Brucin in Aceton (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **79**, 486). — $[\alpha]_D^{24}$: +43,8° (Äther; c = 20).

Saures Phthalat des dl-Methyl-γ-butenyl-carbinols $C_{14}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus dl-Methyl-γ-butenyl-carbinol und Phthalsäureanhydrid in Pyridin, zum Schluß auf dem Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **79**, 486). — Krystalle (aus Petroläther).

Saures Phthalat des Hexen-(3)-ols-(1) $C_{14}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_2H_5$ (E I 357). — Silbersalz. F: 140° (VAN ROMBURGH, *C.* **1920 I**, 83).

Saures Phthalat des d-Butylvinylcarbinols $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH:CH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* s. im folgenden Artikel. — Nadeln (aus Ligroin). F: 50—52° (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* **127**, 1177). $[\alpha]_D$: +12,6°. — Morphinsalz. Würfel. F: 114—116°.

Saures Phthalat des l-Butylvinylcarbinols $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH:CH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin in Alkohol; das Strychninsalz der l-Form scheidet sich zuerst aus, die leichter löslichen Anteile geben beim Ansäuern und Umsetzen mit Morphin das Morphinsalz der d-Form (s. o.) (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* **127**, 1177). — Nadeln (aus Ligroin). F: 50—52°. $[\alpha]_D$: —12,6° (Alkohol; c = 5). — Strychninsalz. Tafeln. F: 174—176°.

Saures Phthalat des dl-Butylvinylcarbinols $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH:CH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von dl-Butylvinylcarbinol mit Phthalsäureanhydrid (DELABY, *C. r.* **175**, 970; *Bl.* [4] **33**, 623; *A. ch.* [9] **19**, 300; KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* **127**, 1174) oder mit Phthalsäureanhydrid und Pyridin (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **83**, 587). — Nadeln (aus Ligroin). F: 56—57° (K., SN.), 57—60° (D.), 66—67° (L., H.).

Saures Phthalat des d-cis-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* s. im folgenden Artikel. — $[\alpha]_{546,1}$: +46,1° (Benzol; c = 5) (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2064).

Saures Phthalat des l-cis-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von l-α-Phenäthylamin in Aceton; bei weiterer Umsetzung mit Strychnin in Aceton erhält man aus dem zuerst krystallisierenden Salz das Strychninsalz der l-Form, aus den Mutterlaugen das Strychninsalz der d-Form (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2064). — F: 97—98°. $[\alpha]_D$: —38,7° (Benzol; c = 5).

Saures Phthalat des dl-cis-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Neben dem sauren Phthalat des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2) bei der Hydrierung von o-Kresol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phthalsäureanhydrid; Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2061; v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 228). — Krystalle (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 102—103° (HÜCKEL, HAGENGUTH, *B.* **64** [1931], 2895), 104—105° (VAVON, PERLIN, HOREAU, *Bl.* [4] **51** [1932], 648). Schmelzpunkte von Gemischen mit dem sauren Phthalat des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2): V., P., Ho. — Übergang in das saure Phthalat des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2): v. AU., D.

Saures Phthalat des d-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin in Alkohol; das Salz der d-Form krystallisiert aus, das der l-Form bleibt in Lösung; man zerlegt die in den Krystallanteilen und Mutterlaugen enthaltenen Salze durch Säure und krystallisiert aus Eisessig, wobei die inakt. Anteile auskrystallisieren; dies Verfahren wird mehrmals wiederholt (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2064). — F: 122—123°. $[\alpha]_D$: +63,2° (Benzol; c = 2,8).

Saures Phthalat des l-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Form. — F: 122° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2064). $[\alpha]_D$: —63,5° (Benzol; c = 2,8).

Saures Phthalat des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der dl-cis-Form. — Krystalle (aus Eisessig oder Benzol). F: 124° bis 125° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2060; v. AUWERS, DERSCH, *J. pr.* [2] **124**, 228; HÜCKEL, HAGENGUTH, *B.* **64** [1931], 2893), 123,5—125° (SKITA, FAUST, *B.* **64** [1931], 2888), 122° (GODCHOT, BEDOS, *Bl.* [4] **37**, 1462). Schmelzpunkte von Gemischen mit dem sauren Phthalat des dl-cis-1-Methyl-cyclohexanols-(2): VAVON, PERLIN, HOREAU, *Bl.* [4] **51** [1932], 648.

Saures Phthalat des l-cis-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$ (vgl. H 799). *B.* Durch Erhitzen von l-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(3) (E II **6**, 20) mit Phthalsäureanhydrid (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2069). — F: 70—71°. $[\alpha]_D^{19}$: —26,8° (Benzol; c = 5); $[\alpha]_{546,1}^{19}$: —32,7° (Benzol; c = 5).

Saures Phthalat des dl-cis-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus dl-cis-1-Methyl-cyclohexanol-(3) (E II **6**, 20) und Phthalsäureanhydrid (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2062). — Krystalle. F: 82—83°.

Saures Phthalat des l-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von l-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3) mit Phthalsäureanhydrid (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2065). — F: 94—95°. $[\alpha]_D^{19}$: —13,5°; $[\alpha]_{546,1}^{19}$: —17,4° (Benzol; c = 5).

Saures Phthalat des dl-trans-1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$ (vgl. E I 357). *B.* Aus dl-trans-1-Methyl-cyclohexanol-(3) (E II **6**, 21) und Phthalsäureanhydrid (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2062). — Krystallpulver. F: 93—94°.

Saures Phthalat des cis-1-Methyl-cyclohexanols-(4) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Neben der trans-Form durch Hydrierung von p-Kresol und Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Phthalsäureanhydrid; Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2061). — Krystallpulver (aus Petroläther). F: 72—73°.

Saures Phthalat des trans-1-Methyl-cyclohexanols-(4) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 119—120° (GOUGH, HUNTER, KENYON, *Soc.* **1926**, 2061).

Saures Phthalat des Methyl-cyclopentyl-carbinols $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_5H_9$. Prismen. F: 128° (GODCHOT, BEDOS, *Bl.* [4] **37**, 1462; G., B., CAUQUIL, *Bl.* [4] **43**, 521).

Saures Phthalat des linksdrehenden Butylpropenylcarbinols $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH{:}CH\cdot CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Cinchonidin in Aceton (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **83**, 584). — $[\alpha]_D^{24}$: —7,7° (Alkohol; c = 18).

Saures Phthalat des inakt. Butylpropenylcarbinols $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH{:}CH\cdot CH_3)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. Butylpropenylcarbinol mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **83**, 584). — F: 104°.

Saures Phthalat des rechtsdrehenden 2-Methyl-hepten-(2)-ols-(6) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)_2$. *B.* s. im folgenden Artikel. — $[\alpha]_D^{24}$: +60,3° (Äther; c = 20) (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **83**, 180). — Brucinsalz. Krystalle. $[\alpha]_D^{24}$: —4,2° (Alkohol; c = 7,5).

Saures Phthalat des dl-2-Methyl-hepten-(2)-ols-(6) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. 2-Methyl-hepten-(2)-ol-(6) mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **83**, 180). — Sirup. — Gibt mit Brucin in Aceton das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form (s. o.) als schwer löslichen Anteil; die Mutterlaugen liefern beim Ansäuern und Verseifen linksdrehendes 2-Methyl-hepten-(2)-ol-(6).

Saures Phthalat des cis-1-Äthyl-cyclohexanols-(2) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot C_2H_5$. *B.* Aus cis-1-Äthyl-cyclohexanol-(2) und Phthalsäureanhydrid in siedendem Toluol (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] **45**, 968). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 102—103°. Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in Alkohol bei 12°: 186, in Äther bei 12°: 114, in Benzol bei 17°: 60. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Natronlauge bei 39° und durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 69°: V., M., *Bl.* [4] **45**, 971.

Saures Phthalat des trans-1-Äthyl-cyclohexanols-(2) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VAVON, MITCHOVITCH, *Bl.* [4] **45**, 969). — Krystalle (aus Ligroin + Benzol, Essigsäure oder verd. Alkohol). F: 97°. Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel) in Alkohol bei 12°: 85, in Äther bei 12°: 42, in Benzol bei 17°: 22. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Natronlauge bei 39° und durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 69°: V., M., *Bl.* [4] **45**, 971.

Saures Phthalat des d-Methyl-cyclohexyl-carbinols $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Brucin in Aceton (DOMLEO, KENYON, *Soc.* **1926**, 1843; LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 601). — Nadeln (aus Petroläther). F: 75° (D., K., *Soc.* **1926**, 1841). $[\alpha]_D^{20}$: +55,4° (Alkohol; p = 5) (D., K., *Soc.* **1926**, 1843), +45,3° (Äther; c = 10) (L., M.). Rotationsdispersion in Alkohol bei 20°: D., K., *Soc.* **1926**, 1843. — Brucinsalz. F: 179° (D., K., *Soc.* **1926**, 1841).

Saures Phthalat des l-Methyl-cyclohexyl-carbinols $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Brucin und Cinchonin (DOMLEO, KENYON, *Soc.* **1926**, 1844). — F: 75°. $[\alpha]_D^{20}$: —55,0° (Alkohol; p = 5). — Cinchoninsalz. Krystalle (aus Chloroform + Aceton). F: 160—165°. $[\alpha]_D^{20}$: +77,3°.

Saures Phthalat des dl-Methyl-cyclohexyl-carbinols $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_{11}$. *B.* Bei der Einw. von Phthalsäureanhydrid auf die Kaliumverbindung des dl-Methyl-cyclohexyl-carbinols in Benzol bei 80° (DOMLEO, KENYON, *Soc.* **1926**, 1843) oder auf dl-Methyl-cyclohexyl-carbinol in Pyridin auf dem Wasserbad (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 600). — Prismen (aus Äther), Nadeln (aus Eisessig). F: 140° (D., K.), 138° (L., M.), 135° (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **186**, 377).

Saures Phthalat des 1^c.3^c-Dimethyl-cyclohexanols-(5^t) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. *B.* Neben dem sauren Phthalat des 1^c.3^c-Dimethyl-cyclohexanols-(5^c) (s. u.) bei der Hydrierung von symm. m-Xylenol, Umsetzung des erhaltenen Gemisches von 1.3-Dimethyl-cyclohexanolen-(5) mit Natrium in Äther und nachfolgenden Einw. von Phthalsäureanhydrid (v. BRAUN, ANTON, *B.* **60**, 2445). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105—106°. — Gibt bei der Verseifung mit 10%iger Kalilauge 1^c.3^c-Dimethyl-cyclohexanol-(5^t) (F: 16—17°) (E II 6, 29).

Saures Phthalat des 1^c.3^c-Dimethyl-cyclohexanols-(5^c) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Erstarrt nicht bei 0° (v. BRAUN, ANTON,

B. **60**, 2445). — Gibt bei der Verseifung mit 10%iger Kalilauge 1ᶜ.3ᶜ-Dimethyl-cyclohexanol-(5ᶜ) (F: 41°) (E II **6**, 29).

Saures Phthalat des cis-1-Propyl-cyclopentanols-(2) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus cis-1-Propyl-cyclopentanol-(2) und Phthalsäureanhydrid (Vavon, Flurer, *Bl.* [4] **45**, 757). — Nadeln. F: 95—96°. Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel bei 15°) in Alkohol: 117, in Äther: 87, in Benzol: 50, in Dibutyläther: 13. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Natronlauge bei 0° und 39° und durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., F., *Bl.* [4] **45**, 761.

Saures Phthalat des trans-1-Propyl-cyclopentanols-(2) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des trans-1-Propyl-cyclopentanols-(2) und Phthalsäureanhydrid (Vavon, Flurer, *Bl.* [4] **45**, 756). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 68°. Löslichkeit (g in 100 g Lösungsmittel bei 15°) in Alkohol: 435, in Äther: 255, in Benzol: 125, in Dibutyläther: 50. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Natronlauge bei 0° und 39° und durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., F., *Bl.* [4] **45**, 761.

Saures Phthalat des Äthyl-cyclopentyl-carbinols $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_5H_9$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 91—92° (Vavon, Mitchovitch, *Bl.* [4] **45**, 966).

Saures Phthalat des cis-1-Isopropyl-cyclopentanols-(2) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus cis-1-Isopropyl-cyclopentanol-(2) und Phthalsäureanhydrid (Vavon, Apchié, *Bl.* [4] **43**, 672). — F: 105°. Bei 13° lösen 100 g Alkohol 166 g, 100 g Äther 96 g, 100 g Benzol 25 g. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Natronlauge bei 0°, 39° und 68° und durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., A., *Bl.* [4] **43**, 672.

Saures Phthalat des trans-1-Isopropyl-cyclopentanols-(2) $C_{16}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_8 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des trans-1-Isopropyl-cyclopentanols-(2) und Phthalsäureanhydrid (Vavon, Apchié, *Bl.* [4] **43**, 671). — Krystalle (aus wasserhaltigem Essigester). F: 69°. Bei 13° lösen 100 g Alkohol 202 g, 100 g Äther 174 g und 100 g Benzol 25 g. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Natronlauge bei 0°, 39° und 68° und durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., A., *Bl.* [4] **43**, 675.

Saures Phthalat des cis-1-Propyl-cyclohexanols-(2) $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phthalsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des cis-1-Propyl-cyclohexanols-(2) in Äther (Vavon, Anziani, *Bl.* [4] **41**, 1641). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 107—108°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Natronlauge bei 17°, 39° und 69° und durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 69°: V., A., *Bl.* [4] **41**, 1646.

Saures Phthalat des trans-1-Propyl-cyclohexanols-(2) $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Vavon, Anziani, *Bl.* [4] **41**, 1643). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 120—121°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Natronlauge bei 17°, 39° und 69° und durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 69°: V., A., *Bl.* [4] **41**, 1641.

Saures Phthalat des l-Äthyl-cyclohexyl-carbinols $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin in Aceton (Levene, Mikeska, *J. biol. Chem.* **75**, 603). — $[\alpha]_D^{20}$: +10,5° (Äther; c = 14).

Saures Phthalat des dl-Äthyl-cyclohexyl-carbinols $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von dl-Äthyl-cyclohexyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin (Levene, Mikeska, *J. biol. Chem.* **75**, 603). — F: 87—89°.

Saures Phthalat des cis-1-Isopropyl-cyclohexanols-(2) $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des cis-1-Isopropyl-cyclohexanols-(2) und Phthalsäureanhydrid in Äther (Vavon, Callier, *Bl.* [4] **41**, 359). — Krystalle (aus Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 129—130°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrige und durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 69°: V., C., *Bl.* [4] **41**, 364.

Saures Phthalat des trans-1-Isopropyl-cyclohexanols-(2) $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Vavon, Callier, *Bl.* [4] **41**, 361). — Ist dimorph. Die labile Form bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 99—100° (aus wäßr. Alkohol) und geht beim Aufbewahren in Gegenwart von wäßr. Alkohol oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die stabile Form (F: 114—115°) über. Die stabile Form läßt sich durch Umkrystallisieren aus Benzol + Petroläther unter Impfung wieder in die labile Form überführen. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrige und wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 69°: V., C., *Bl.* [4] **41**, 364.

Saures Phthalat des cis-1-Isopropyl-cyclohexanols-(4) $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle. F: 129—130° (Vavon, Callier, *Bl.* [4] **41**, 679). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrige und wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., C., *Bl.* [4] **41**, 683.

Saures Phthalat des trans-1-Isopropyl-cyclohexanols-(4) $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_{10}\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 114—115° (VAVON, CALLIER, *Bl.* [4] 41, 681). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrige und wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., C., *Bl.* [4] 41, 683.

Saures Phthalat des „trans"-1.2.4-Trimethyl-cyclohexanols-(5) $C_{17}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_8(CH_3)_3$. *B.* Beim Erwärmen von „trans"-1.2.4-Trimethyl-cyclohexanol-(5) (E II 6, 36) mit Phthalsäureanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (SKITA, *B.* 53, 1802). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 81—83,5°.

Saures Phthalat des l-Citronellols, Phthalsäure-mono-l-citronellylester $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von l-Citronellol mit Phthalsäureanhydrid in Benzol (RENNIE, COOKE, FINLAYSON, *Soc.* 117, 348). — Öl. Löslich in Kalilauge. — $AgC_{18}H_{23}O_4$. Nadeln (aus Methanol). F: 125°.

Saures Phthalat des Bupleurols $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C({:}CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Bupleurol (E II 1, 498) beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid (FRANCESCONI, SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] 22 I [1913], 37; *G.* 43 I [1913], 154). — $AgC_{18}H_{23}O_4$. Krystalle (aus Benzol + Methanol). F: 135° (Zers.).

Saures Phthalat des l-Menthols, Phthalsäure-mono-l-menthylester $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$ (H 799; E I 358). *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäure-monomethylester mit l-Menthol in Gegenwart von Natrium bei 15—30 mm Druck auf etwa 90° (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* 121, 2057). — Nadeln (aus Äther + Eisessig). F: 110°; $[\alpha]_D^{17}$: —102,3° (Benzol; c = 1) (SH., C.)[1]. $[M]_{546,1}$: —399° (Benzol; c = 5), —346° (Alkohol; c = 5), —260,5° (Natriumsalz in Alkohol; c = 5) (RULE, MAC GILLIVRAY, *Soc.* 1929, 403).

Saures Phthalat des d-Isomenthols, Phthalsäure-mono-d-isomenthylester $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 359). Prismen (aus Methanol). F: 107,5—108,5° (READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* 1927, 1280). $[\alpha]_D^{15}$: +27,5° (Chloroform; c = 3,4).

Saures Phthalat des dl-Isomenthols, Phthalsäure-mono-dl-isomenthylester $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von dl-Isomenthol mit Phthalsäureanhydrid (READ, ROBERTSON, COOK, *Soc.* 1927, 1279). — Prismen (aus Petroläther + Äther). F: 107—108°.

Neutrales Phthalat des Campholcarbinols (Campholalkohols) $C_{28}H_{42}O_4 = C_6H_4[CO_2\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_4]_2$. *B.* Neben dem nicht näher beschriebenen sauren Phthalat beim Erhitzen von Campholcarbinol (E II 6, 54) mit Phthalsäureanhydrid auf 130—140° (RUPE, FEHLMANN, *Helv.* 9, 80). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Saures Phthalat des 1ᶜ.3ᶜ-Dipropyl-cyclopentanols-(2ᶜ) $C_{19}H_{26}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_5H_7(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 117—119° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] 45, 765). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., F.

Saures Phthalat des 1ᶜ.3ᶜ-Dipropyl-cyclopentanols-(2ᵗ) $C_{19}H_{26}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_5H_7(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 58—59,5° (VAVON, FLURER, *Bl.* [4] 45, 765). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 39° und 68°: V., F.

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Vinyl-allyl-carbinols $C_{14}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH{:}CH_2)\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Brucin in Aceton (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 83, 187). — Sirup. $[\alpha]_D^{24}$: +18,0° (Äther; c = 24).

Saures Phthalat des dl-Vinyl-allyl-carbinols $C_{14}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH{:}CH_2)\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von dl-Vinyl-allyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 83, 187). — Sirup.

Saures Phthalat des cis-β-Hydrindanols vom Schmelzpunkt +5° $C_{17}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_9H_{15}$. Blättchen (aus Petroläther). F: 109—110° (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* 451, 155, 158; H., Mitarb., *A.* 518 [1935], 176).

Saures Phthalat des cis-β-Hydrindanols vom Schmelzpunkt +10° $C_{17}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_9H_{15}$. Krystalle (aus Petroläther). F: 103,5—105° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* 518 [1935], 177).

Saures Phthalat des trans-β-Hydrindanols $C_{17}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_9H_{15}$. F: 87° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* 518 [1935], 179).

---

[1]) Für das saure Phthalat eines durch Hydrierung von l-Isopulegol erhaltenen l-Menthols gibt HORIUCHI (*Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] 11, 196; *C.* 1928 II, 1326) F: 128—131°; $[\alpha]_D$: —32,4° (in Eisessig) an.

Saures Phthalat des d-α-Terpineols, Phthalsäure-mono-d-α-terpinylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Brucin (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2305, 2306, 2310) oder Strychnin (F., K.; PAOLINI, *G.* **55**, 810) erhält man die Alkaloidsalze der rechtsdrehenden Form als schwerer lösliche, die der linksdrehenden Form als leichter lösliche Anteile. Reinigung der linksdrehenden Form erfolgt durch fraktionierte Krystallisation des Morphinsalzes aus Methanol (F., K., *Soc.* **125**, 2310). — Krystalle (aus Eisessig). F: 116° (P.). $[\alpha]_D$: +36,7° (Alkohol; c = 5,2), +41,2° (Chloroform; c = 5,4), +46,4° und +34,4° (Schwefelkohlenstoff; c = 2,6 und 4,7); Rotationsdispersion in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff: F., K., *Soc.* **125**, 2311. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad d-α-Terpineol; bei der Wasserdampfdestillation einer Lösung in wäßr. Natronlauge entstehen außerdem erhebliche Mengen d-Limonen (F., K., *Soc.* **125**, 2308, 2311). — Silbersalz. Voluminöser Niederschlag (P.). — Cinchonidinsalz. Nadeln (aus Aceton). Sehr leicht löslich (F., K., *Soc.* **125**, 2306). — Morphinsalz. Krystalle (aus Methanol). F: 142° (F., K., *Soc.* **125**, 2310). — Brucinsalz. $[\alpha]_D^{17}$: +7,8° (Alkohol; c = 2,4); Rotationsdispersion in Alkohol: F., K., *Soc.* **125**, 2313.

Saures Phthalat des l-α-Terpineols, Phthalsäure-mono-l-α-terpinylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle. $[\alpha]_D$: —36,7° (Alkohol; c = 5) (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2305, 2310); $[\alpha_D]$: —40,5° (Lösungsmittel nicht angegeben) (PAOLINI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 411; *C.* **1926** I, 3600). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1{,}42 \times 10^{-5}$ (aus dem Hydrolysengrad von Salzlösungen bestimmt) (P., *Ann. Chim. applic.* **15**, 413; *C.* **1926** I, 3600). — Strychninsalz. Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Isobutylalkohol). F: 207° (F., K., *Soc.* **125**, 2310; P., *G.* **55**, 809, 816). $[\alpha]_D^{17}$: —41,8° (Chloroform; c = 1,7) (F., K., *Soc.* **125**, 2313); $[\alpha]_D$: —41,3° (Chloroform; c = 11) (P., *G.* **55**, 816).— Brucinsalz. Krystalle (aus Methanol). F: 150°; $[\alpha]_D^{17}$: —16,2° (Alkohol; c = 2,3) (F., K., *Soc.* **125**, 2310, 2313).

Saures Phthalat des dl-α-Terpineols, Phthalsäure-mono-dl-α-terpinylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des dl-α-Terpineols und Phthalsäureanhydrid in Benzol oder Toluol (FULLER, KENYON, *Soc.* **125**, 2309; PAOLINI, *G.* **55**, 809). — Prismen (aus Eisessig). F: 117—118° (F., K.). — Entfärbt in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung 1 Mol Brom (F., K.).

Saures Phthalat des l-Isopulegols (vgl. E II **6**, 70) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$. Prismen (aus Eisessig). F: 106° (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1253). $[\alpha]_D$: —23,6° (Alkohol; c = 5), —31,9° (Benzol; c = 5). Rotationsdispersion in Alkohol und in Benzol bei Zimmertemperatur: P., Mitarb. — $Mg(C_{18}H_{21}O_4)_2 + 6H_2O$. Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 111°. Löslich in Chloroform und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: +18,2° (Alkohol; c = 5). Rotationsdispersion in Alkohol bei 20°: P., Mitarb.

Saures Phthalat des d-α-Isopulegols (Neoisopulegols) (vgl. E II **6**, 71) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$. Prismen. F: 117°; $[\alpha]_D$: +30,1° (Alkohol; c = 5) (PICKARD, Mitarb., *Soc.* **117**, 1253). — Magnesiumsalz. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Saures Phthalat des cis-β-Dekalols II (vgl. E II **6**, 74) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 153° (HÜCKEL, *A.* **451**, 120; H., KÜHN, *B.* **70** [1937], 2481). Unlöslich in siedendem Petroläther, löslich in siedendem Benzol.

Saures Phthalat des trans-β-Dekalols II (vgl. E II **6**, 74) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 180° (HÜCKEL, *A.* **451**, 120). Unlöslich in siedendem Petroläther, löslich in siedendem Benzol. In wäßr. Aceton schwerer löslich als die cis-Form.

Saures Phthalat des β-Thujylalkohols $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 359). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $7{,}5 \times 10^{-6}$ (aus dem Hydrolysengrad von Salzlösungen bestimmt) (PAOLINI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 413; *C.* **1926** I, 3600).

Saures Phthalat des β-Methyl-camphenilols $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$. Zur Konstitution vgl. NAMETKIN, BRJUSSOWA, *A.* **459**, 153; Ж. **60**, 276. — *B.* Aus β-Methylcamphenilol (E II **6**, 77) und Phthalsäureanhydrid bei 150—160° (N., *A.* **482**, 231; N., BR., Ж. **55**, 531). — Krystalle (aus Chloroform + Benzin). F: 174—175°.

Saures Phthalat des d-α-Fenchols (vgl. E II **6**, 77) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$. F: 145,5° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98; *C.* **1936** I, 350). $[\alpha]_D$: —20,8° (Alkohol; p = 5).

Saures Phthalat des l-α-Fenchols $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$ (H 800; E I 360). Nadeln. F: 146° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1477; KONDAKOW, *Chem. Listy* **23** [1929], 52; *Chem. Abstr.* **23**, 2708; *C.* **1929** II, 877; SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98; *C.* **1936** I, 350). $[\alpha]_D$: +21,6° (Alkohol; p = 5) (KE., PR.; SCHM., SCHULZ); $[\alpha]_{546,1}$: +27,0°; $[\alpha]_{435,9}$: +65,2° (Alkohol; p = 5) (KE., PR.). — Magnesiumsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 290—295° (KE., PR.).

Saures Phthalat des dl-α-Fenchols (vgl. E II 6, 79) $C_{18}H_{22}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$. F: 169° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 68; *C.* **1936** I, 350).

Saures Phthalat des d-β-Fenchols (vgl. E II 6, 79) $C_{18}H_{22}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$. F: 151° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98; *C.* **1936** I, 350). $[\alpha]_D$: —10,6° (Alkohol; p = 5).

Saures Phthalat des l-β-Fenchols (vgl. E II 6, 79) $C_{18}H_{22}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$. Nadeln (aus Eisessig). F: 153° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1478), 152° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98; *C.* **1936** I, 350). $[\alpha]_D$: +10,3° (Alkohol; p = 5) (K., P.; SCHM., SCHULZ). Rotationsdispersion in Alkohol: K., P.

Saures Phthalat des dl-β-Fenchols (vgl. E II 6, 79) $C_{18}H_{22}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$. Prismen. F: 153—153,5° (SCHMIDT, SCHULZ, *Ber. Schimmel* **1935**, 98; *C.* **1936** I, 350).

Saures Phthalat des d-Borneols, Phthalsäure-mono-d-bornylester $C_{18}H_{22}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$ (H 800; E I 360). F: 164,5—165,5° (korr.) (VAVON, PEIGNIER, *Bl.* [4] **39**, 937). $[\alpha]_{578}$: +56,7° (Alkohol; c = 5) (V., P.). Thermische Analyse des binären Systems mit Phthalsäure-mono-l-bornylester: ROSS, SOMERVILLE, *Soc.* **1926**, 2777. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrige und alkoholische Natronlauge bei 39°: V., P., *Bl.* [4] **39**, 939.

Saures Phthalat des l-Borneols, Phthalsäure-mono-l-bornylester $C_{18}H_{22}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$ (H 801). Thermische Analyse des binären Systems mit Phthalsäure-mono-d-bornylester: ROSS, SOMERVILLE, *Soc.* **1926**, 2777. Rotationsdispersion in verschiedenen Lösungsmitteln zwischen 22° und 28°: PEIGNIER, *Bl.* [4] **39**, 1239. — Strychninsalz. Nadeln. F: 202° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479).

Saures Phthalat des linksdrehenden (d)-Isoborneols, Phthalsäure-mono-d-isobornylester $C_{18}H_{22}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_3$ (H 801; E I 360). $[\alpha]_{578}$: —82° (Alkohol; c = 5) (VAVON, PEIGNIER, *C. r.* 181, 184; *Bl.* [4] **39**, 937). Rotationsdispersion in verschiedenen Lösungsmitteln zwischen 19° und 28°: P., *Bl.* [4] **39**, 1241. — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrige und alkoholische Natronlauge bei 39°: V., P., *Bl.* [4] **39**, 939. — Strychninsalz. Nadeln. F: 231—232° (KENYON, PRISTON, *Soc.* **127**, 1479).

Saures Phthalat des cis-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) $C_{20}H_{26}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus cis-1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(2) oder dessen Natriumverbindung und Phthalsäureanhydrid in siedendem Toluol (VAVON, ANZIANI, HERYNK, *Bl.* [4] **39**, 1141). — Ist dimorph; man erhält aus verd. Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 126—127°, aus Benzol + Petroläther Krystalle vom Schmelzpunkt 112—113°; die niedrigerschmelzende Form geht im Schmelzfluß in die höherschmelzende über; beide Formen lassen sich durch Lösen in verd. Alkohol und Animpfen ineinander überführen (V., A., H.). Löst sich bei 15° in 1,4 Tln. Äther, 2,2 Tln. Alkohol und 4 Tln. Benzol (V., A., H.). — Wird 13—14 mal langsamer verseift als die trans-Form; Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Natronlauge bei 100°: V., A., H., *Bl.* [4] **39**, 1146; durch alkoh. Natronlauge bei 69°: V., MITCHOVITCH, *C. r.* **186**, 704.

Saures Phthalat des trans-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) $C_{20}H_{26}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des trans-1-Cyclohexyl-cyclohexanols-(2) und Phthalsäureanhydrid in Äther (VAVON, ANZIANI, HERYNK, *Bl.* [4] **39**, 1143). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 123—124° (V., A., HE.), 126° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **477** [1930], 122). Löst sich bei 15° in 1,2 Tln. Äther, 3.3 Tln. Alkohol, 10 Tln. Benzol (V., A., HE.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Natronlauge bei 100°: V., A., HE.; durch alkoh. Natronlauge bei 69°: V., MITCHOVITCH, *C. r.* **186**, 704.

Saures Phthalat des Cyclopentyl-cyclohexyl-carbinols $C_{20}H_{26}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_5H_9) \cdot C_6H_{11}$. F: 92—93° (VAVON, MITCHOVITCH, *C. r.* **186**, 704). — Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Natronlauge bei 69°: V., M.

Saures Phthalat des Myrtenols, Phthalsäure-mono-myrtenylester $C_{18}H_{20}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_7H_7(CH_3)_2$ (H 801). Zur Bildung aus dem rohen Myrtenol des Myrtenöls nach SEMMLER, BARTELT (*B.* **40**, 1365) vgl. noch RUPE, *A.* **459**, 177. — Prismen (aus Ligroin). F: 111° bis 113° (PENFOLD, RAMAGE, SIMONSEN, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **68**, 36; *C.* **1935** I, 1065), 114—115° (SCHMIDT, *Ber. Schimmel* **1941**, 64; *C.* **1942** I, 2531), 115—116° (PAOLINI, *G.* **63** [1933], 668).

Phthalsäurediphenylester, Diphenylphthalat $C_{20}H_{14}O_4$ = $C_6H_4(CO_2 \cdot C_6H_5)_2$ (H 801; E I 360). F: 72,5° (HANDY, HOYT, *J. am. pharm. Assoc.* **17**, 460; *C.* **1928** II, 760). — Findet unter dem Namen Palatinol B als Weichmachungsmittel Verwendung (O. MERZ, Neuere Lösungsmittel und Weichmachungsmittel [Berlin 1939], S. 36).

Phthalsäure-butylester-benzylester $C_{19}H_{20}O_4$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Phthalsäure-monobutylester mit Benzylchlorid in neutraler, wäßriger oder

alkoholischer Lösung (DU PONT DE NEMOURS & Co., A. P. 1554032; *C.* **1926** I, 495). — Schweres, sehr wenig flüchtiges Öl. — Findet unter dem Namen Palatinol BB Verwendung als Weichmachungsmittel (O. MERZ, Neuere Lösungsmittel und Weichmachungsmittel [Berlin 1939], S. 34; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 386).

Phthalsäure-dibenzylester, Dibenzylphthalat $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ (H 802; E I 361). *B.* Man kocht Phthalsäure mit 2 Mol reinem Benzylalkohol bei ca. 560 mm Druck unter Abdestillieren des gebildeten Wassers (THOMPSON, LEUCK, *Am. Soc.* **44**, 2895, 2896).

Saures Phthalat des linksdrehenden Methyl-phenyl-carbinols, Phthalsäure-mono-l-α-phenäthylester $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form (E I 361) mit Hilfe von Brucin in Aceton (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 357; OTT, *B.* **61**, 2140). — $[\alpha]_D^{20}$: +25,0° (c = 10) (L., M.). — Brucinsalz. Krystalle. Zersetzt sich bei 146—148° (OTT).

Saures Phthalat des linksdrehenden Äthyl-phenyl-carbinols $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von inakt. Äthyl-phenyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 110—115°, Spaltung der so erhaltenen inakt. Form mit Hilfe von Strychnin in Aceton und Krystallisation des Strychninsalzes aus Essigester (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 358). — Schwach linksdrehend. — Strychninsalz. Krystalle. Racemisiert sich beim Aufbewahren.

Saures Phthalat des linksdrehenden Propyl-phenyl-carbinols $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 359). — $[\alpha]_D^{20}$: —18,4° (c = 7). — Strychninsalz. Krystalle (aus Methanol). Racemisiert sich beim Aufbewahren.

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Isopropyl-phenyl-carbinols $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. im folgenden Artikel. — $[\alpha]_D^{20}$: +21,1° (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 360).

Saures Phthalat des linksdrehenden Isopropyl-phenyl-carbinols $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin in Aceton; das zuerst ausfallende Strychninsalz der linksdrehenden Form wird wiederholt aus Methanol umkrystallisiert; die leichter löslichen Anteile geben beim Behandeln mit Salzsäure und Umsetzen mit Brucin in Methyläthylketon das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 359). — $[\alpha]_D^{20}$: —21,0° (c = 24,5).

Saures Phthalat des inakt. Isopropyl-phenyl-carbinols $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. Isopropyl-phenyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 115—118° (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 359). — Krystalle.

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Butyl-phenyl-carbinols $C_{19}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von inakt. Butyl-phenyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 100—105° und Spaltung der erhaltenen inakt. Form mit Hilfe von Cinchonidin in Aceton (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 360). — $[\alpha]_D^{20}$: +13,3° (c = 22).

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Äthyl-β-phenäthyl-carbinols $C_{19}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin und fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes aus Methanol + Aceton; das Strychninsalz der rechtsdrehenden Form krystallisiert zuerst, die leichter löslichen Anteile geben beim Ansäuern und Umsetzen mit Cinchonidin in Aceton das Cinchonidinsalz der linksdrehenden Form (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1096). — Viscose Masse. $[\alpha]_{546,1}$: +42,9° (Alkohol; c = 5). — Strychninsalz. F: 158°. $[\alpha]_{546,1}$: —38,7° (Chloroform; c = 5).

Saures Phthalat des linksdrehenden Äthyl-β-phenäthyl-carbinols $C_{19}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Viscose Masse. $[\alpha]_{546,1}$: —42,9° (Alkohol; c = 5) (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1096). — Cinchonidinsalz. F: 154°. $[\alpha]_{546,1}$: —54,2° (Alkohol; c = 5).

Saures Phthalat des inakt. Äthyl-β-phenäthyl-carbinols $C_{19}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von inakt. Äthyl-β-phenäthyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 110° (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1096). — Prismen (aus Eisessig). F: 74°.

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Propyl-β-phenäthyl-carbinols $C_{20}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Brucin; das Salz der linksdrehenden Form ist schwerer, das der rechtsdrehenden Form leichter löslich (HEWITT, KENYON, *Soc.* **127**, 1097). — F: 75°. $[\alpha]_D$: +25,5° (Alkohol; c = 5). — Brucinsalz. F: 75°. $[\alpha]_D$: —12,5° (Alkohol; c = 5).

Saures Phthalat des linksdrehenden Propyl-β-phenäthyl-carbinols $C_{20}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 75° (HEWITT,

KENYON, *Soc.* 127, 1097). $[\alpha]_D$: —25,5° (Alkohol; c = 5), —18,2° (Chloroform; c = 5), —39,8° (Schwefelkohlenstoff; c = 5) (HEWITT, KENYON, *Soc.* 127, 1099). — Brucinsalz. F: 95°. $[\alpha]_D$: —2,1° (Alkohol; c = 5).

Saures Phthalat des inakt. Propyl-β-phenäthyl-carbinols $C_{20}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von inakt. Propyl-β-phenäthyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 110° (HEWITT, KENYON, *Soc.* 127, 1097). — Prismen. F: 108°.

Saures Phthalat des γ-Butenyl-phenyl-carbinols $C_{19}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des γ-Butenyl-phenyl-carbinols mit Phthalsäureanhydrid (HELFERICH, LECHER, *B.* 54, 932). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 89—90°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Saures Phthalat des 1-Phenyl-cyclohexanols-(2) $C_{20}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-cyclohexanol-(2) mit Phthalsäureanhydrid im Rohr auf 140° (BEDOS, *C. r.* 177, 112; *Bl.* [4] 39, 297). — Prismen (aus Alkohol). F: ca. 185—186°.

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Cyclohexyl-phenyl-carbinols $C_{21}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Cinchonidin in Aceton (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 75, 594). — Krystalle (aus Äther). $[\alpha]_D^{20}$: +52,5° (Chloroform; c = 4).

Saures Phthalat des inakt. Cyclohexyl-phenyl-carbinols $C_{21}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. Cyclohexyl-phenyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin auf dem Wasserbad (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 75, 594). — Krystalle (aus Äther). F: 163° (L., M.; GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* 186, 956).

Saures Phthalat des linksdrehenden Methyl-α-naphthyl-carbinols $C_{20}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_{10}H_7$ (E I 362). Zur Bildung durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin vgl. LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 75, 597. — $[\alpha]_D^{20}$: +37,7° (Chloroform; c = 8).

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Phenyl-benzyl-carbinols $C_{22}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Chinin in Aceton und Krystallisation aus Alkohol; das Chininsalz der rechtsdrehenden Form krystallisiert zuerst, die leichter löslichen Anteile geben bei der Zersetzung mit Säure und Umsetzung mit Cinchonin in Methanol das Cinchoninsalz der linksdrehenden Form (GERRARD, KENYON, *Soc.* 1928, 2565; vgl. LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 65, 511). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 131° (G., K.). $[\alpha]_D^{25}$: +32,8° (Alkohol), +12,0° (Aceton), —8,9° (Benzol), —4,6° (Chloroform); $[\alpha]_{546,1}^{25}$: +38,8° (Alkohol) (c = 5) (G., K., *Soc.* 1928, 2565, 2566). Rotationsdispersion in Lösung: G., K. — Chininsalz. F: 205° (Zers.) (G., K.).

Saures Phthalat des linksdrehenden Phenyl-benzyl-carbinols $C_{22}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 131°; $[\alpha]_{546,1}^{25}$: —38,8° (Alkohol; c = 5) (GERRARD, KENYON, *Soc.* 1928, 2565). — Cinchoninsalz. Krystalle (aus Methanol + Aceton). F: 110°. $[\alpha]_{546,1}^{25}$: +82,3° (Alkohol; c = 5).

Saures Phthalat des inakt. Phenyl-benzyl-carbinols $C_{22}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. Phenyl-benzyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 120° (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* 65, 510; GERRARD, KENYON, *Soc.* 1928, 2565). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 131° (G., K.).

Saures Phthalat des rechtsdrehenden Phenyl-β-phenäthyl-carbinols $C_{23}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Brucin in Aceton; das Brucinsalz der linksdrehenden Form krystallisiert zuerst, die leichter löslichen Anteile geben beim Behandeln mit Säure und Umsetzen mit Strychnin das Strychninsalz der rechtsdrehenden Form (HEWITT, KENYON, *Soc.* 127, 1098). — Viscose Masse. $[\alpha]_D$: +8,9° (Alkohol; c = 5). — Strychninsalz. F: 189°.

Saures Phthalat des linksdrehenden Phenyl-β-phenäthyl-carbinols $C_{23}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Viscose Masse. $[\alpha]_D$: —8,9° (Alkohol; c = 5), —12,1° (Methanol; c = 5), —25,7° (Chloroform; c = 4), —92,5° (Schwefelkohlenstoff; c = 4) (HEWITT, KENYON, *Soc.* 127, 1098—1099). Rotationsdispersion von Lösungen in Methanol, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff: H., K. — Brucinsalz. F: 121°. $[\alpha]_D$: —8,8° (Alkohol; c = 5).

Saures Phthalat des inakt. Phenyl-β-phenäthyl-carbinols $C_{23}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von inakt. Phenyl-β-phenäthyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid (HEWITT, KENYON, *Soc.* 127, 1098). — Prismen (aus Eisessig). F: 110°.

Polymere Äthylenglykolphthalate (Glykolphthalate, Äthylenphthalate). Die Produkte der Veresterung von Phthalsäure mit Äthylenglykol sind harzartige lineare Polyester $HO\cdot[CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2]_x\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ oder ähnlicher Formel. Zur Konstitution dieser Verbindungen vgl. CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* **51**, 2560; vgl. a. KIENLE, HOVEY, *Am. Soc.* **52** [1930], 3636; HÖNEL, *Kunstst.* **21** [1931], 77; R. E. KIRK, D. F. OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, Bd. I [New York 1947], S. 518. Die ebullioskopisch oder durch Dampfdruckerniedrigung in Äthylenchlorid oder kryoskopisch in Diphenyläther bestimmten Molekular-Gewichte liegen je nach den Darstellungs-Bedingungen zwischen 1550 und 5070 (C., A., *Am. Soc.* **51**, 2568). HÖNEL (*Kunstst.* **21** [1931], 77, 106) fand in Campher 2650, in o-Nitro-phenol 1735 als höchste Werte. — *B.* Man erhitzt Äthylenglykol mit Phthalsäureanhydrid oder Phthalsäurediäthylester anfangs unter gewöhnlichem Druck auf 190°, dann unter 3 mm Druck auf 300° (CAROTHERS, ARVIN). Produkte von verhältnismäßig niedrigen Molekular-Gewichten (1550—1600) erhält man bei langsamem Zusatz von Äthylenglykol zu einer Mischung von Phthalylchlorid und Pyridin in Chloroform bei 0—5° unter Rühren (C., A.). Weitere Beispiele für die Darstellung von Phthalsäureglykolester-Harzen: J. SCHEIBER, Chemie und Technologie der künstlichen Harze [Stuttgart 1943], S. 635, 636. — Glasige Harze, die in der Kälte zäh und hart sind und beim Erhitzen erweichen (C., A.). Löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig und Essigester, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und Wasser (C., A.). — Die polymeren Äthylenglykolphthalate liefern bei längerem Kochen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure Phthalsäure und Äthylenbromid (C., A.). — Verwendung der Glykolphthalate als hitzebeständige Lackharze: KIENLE, FERGUSON, *Ind. eng. Chem.* **21**, 350; J. SCHEIBER, Chemie und Technologie der künstlichen Harze [Stuttgart 1943], S. 635; als Zusatz zu Celluloseacetaten: HOFMANN, REID, *Ind. eng. Chem.* **21**, 964; zur Herstellung splitterfreien Glases: C. ELLIS, The chemistry of synthetic resins [New York 1935], S. 963.

Bei kurzem Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Glykol auf 140—160° erhielt HÖNEL (*Kunstst.* **21** [1931], 76) ein aus Essigester krystallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 115,5° bis 116°, dem nach Analyse und Säurezahl die Zusammensetzung eines Phthalsäure-mono-[β-oxy-äthylesters] $C_{10}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ zukommt; die kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Campher ergab annähernd den berechneten Wert.

Phthalsäure-bis-[β-methoxy-äthylester] $C_{14}H_{18}O_6 = C_6H_4(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3)_2$. Kp_{10}: 230°; D^{15}: 1,1708 (NOLL, *Ch. Z.* **51** [1927], 567). — Findet unter dem Namen Palatinol O als Weichmachungsmittel, besonders für Acetylcellulose, Verwendung (TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 212, 223, 232; I. MELLAN, Industrial solvents [New York 1939], S. 426; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, 6. Aufl. [Stuttgart 1946], S. 389).

Phthalsäure-bis-[β-äthoxy-äthylester] $C_{16}H_{22}O_6 = C_6H_4(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. Krystalle. F: 33°; Kp_{23}: 233—235°; D^{21}: 1,1229 (unterkühlt) (NOLL, *Ch. Z.* **51** [1927], 567). F: 34°; Kp: 345°; D: 1,123 (TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 213). — Verwendung als Weichmacher (Palatinol E): DURRANS, S. 213, 223, 232; I. MELLAN, Industrial solvents [New York 1939], S. 426.

Hochmolekularer Phthalsäureester des Trimethylenglykols $HO\cdot[(CH_2)_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2]_x\cdot[CH_2]_3\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* **51**, 2560; C., DOROUGH, *Am. Soc.* **52**, 711. Ebullioskopische Mol.-Gew.-Bestimmungen in Äthylenchlorid ergaben Werte um 3100 (entsprechend x = 15). — *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Trimethylenglykol auf 250°, zuletzt im Vakuum (CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* **51**, 2569). — Glasige Masse (aus Benzol + Äther). Löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

Hochmolekularer Phthalsäureester des Hexamethylenglykols $HO\cdot[(CH_2)_6\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2]_x\cdot[CH_2]_6\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* **51**, 2560; C., DOROUGH, *Am. Soc.* **52**, 711. Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmungen in Benzol ergaben die Werte 1700 und 1830. — *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Hexamethylenglykol anfangs auf 180—190°, zuletzt unter 5 mm Druck auf 250° (CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* **51**, 2569). — Hellbraune, zähe, gummiartige Masse (aus Benzol + Äther). Ist leichter löslich als die vorangehende Verbindung.

Hochmolekularer Phthalsäureester des Dekamethylenglykols $HO\cdot[(CH_2)_{10}\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2]_x\cdot(CH_2)_{10}\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* **51**, 2560; C., DOROUGH, *Am. Soc.* **52**, 711. Kryoskopische Mol-Gew.-Bestimmungen in Benzol ergaben die Werte 2060 und 2250. — *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Dekamethylenglykol auf 190—200°, zuletzt unter 5 mm Druck auf 210—220° (CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* **51**, 2569). — Hellbrauner, zäher Sirup (aus Benzol + Petroläther). Ist leichter löslich als die voranhergehende Verbindung.

Saures Monophthalat des d-Caren-β-glykols $C_{18}H_{22}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_7H_7(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit d-Caren-β-glykol (E II **6**, 759) auf 110° oder

mit linksdrehendem Carenoxyd (Syst. Nr. 2364) auf 160° (PILLAY, SIMONSEN, *Soc.* **1928**, 362). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 191—192°.

Saures Diphthalat des Betulins $C_{46}H_{58}O_8 = C_{30}H_{48}(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. die bei Betulin (E II 6, 937) zitierte Literatur. — *B.* Beim Lösen von Betulin in geschmolzenem Phthalsäureanhydrid (SCHULZE, PIEROH, *B.* **55**, 2338). — Wasser oder Alkohol enthaltende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 180—182° (Zers.). $[\alpha]_D^{15}$: +24,5° (Chloroform; c = 4). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform und Aceton, unlöslich in Petroläther. — $Ag_2C_{46}H_{56}O_8$. Voluminöser Niederschlag.

Polymere Glycerinphthalate. Die bei der Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Glycerin entstehenden polymeren Glycerinphthalate, zu denen auch das H 803 aufgeführte Glycerinphthalat von SMITH (*J. Soc. chem. Ind.* **20**, 1075; *C.* **1902** I, 136) zu zählen ist, sind je nach den angewandten Reaktionsbedingungen mehr oder weniger zähe Flüssigkeiten, spröde Harze oder plastische Massen. Sie bilden die Grundlage der Kunstharze, die in der Technik z. B. unter den Bezeichnungen Glyptale und Alkydharze (vgl. dazu HÖNEL, zit. bei C. ELLIS, The chemistry of synthetic resins [New York 1935], S. 863 Anm. 3; R. E. KIRK, D. F. OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, Bd. I [New York 1947], S. 517) umfangreiche Verwendung finden. Ihre technisch wertvollen Eigenschaften erhalten sie meist durch gleichzeitigen Einbau von anderen Carbonsäuren oder Polyalkoholen sowie von Bestandteilen fetter Öle und natürlicher oder künstlicher Harze. Die ersten Angaben über technisch anwendbare harzartige Kondensationsprodukte aus Phthalsäureanhydrid und Glycerin stammen von ARSEM (A. P. 1098776—777; *Chem. Abstr.* 8 [1914], 2816) und CALLAHAN (A. P. 1108329—332; *Chem. Abstr.* 8, 3506). — Über den Mechanismus der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Glycerin und über die Beziehungen zwischen den Reaktionsbedingungen und den Eigenschaften der Produkte vgl. z. B. KIENLE, HOVEY, *Am. Soc.* **51**, 509; HÖNEL, *Kunstst.* **21** [1931], 76, 105, 132, 208; vgl. a. KIENLE, *Ind. eng. Chem.* **22** [1930], 590; C. ELLIS, The chemistry of synthetic resins, S. 862. Über die technische Herstellung der Glyptale und Alkydharze und ihre Anwendungen vgl. z. B. KIENLE, FERGUSON, *Chem. met. Eng.* **39** [1932], 599; E. SCHLENKER, Das Glycerin [Stuttgart 1935], S. 218; C. ELLIS, The chemistry of synthetic resins, S. 876—889; R. S. MORRELL, Synthetic resins and allied plastics [London 1937], S. 205; J. SCHEIBER, Chemie und Technologie der künstlichen Harze [Stuttgart 1943], S. 615; R. E. KIRK, D. F. OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, Bd. I [New York 1947], S. 517—531; EARHART, *Ind. eng. Chem.* **41** [1949], 716; KIENLE, *Ind. eng. Chem.* **41**, 726; HOVEY, *Ind. eng. Chem.* **41**, 730.

Saures Diphthalat des Batylalkohols $C_{37}H_{52}O_9$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot O\cdot [CH_2]_{17}\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren einer Mischung aus 1 Tl. Batylalkohol (E II 1, 590) und 2 Tln. Phthalsäureanhydrid in Pyridin bei Zimmertemperatur (WEIDEMANN, *Biochem. J.* **20**, 689). — F: 97° (aus Äther durch Petroläther gefällt).

Saures Diphthalat des Selachylalkohols $C_{37}H_{50}O_9$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{18}H_{35}$. *B.* Neben einem (nicht rein erhaltenen) sauren Monophthalat beim Behandeln von Selachylalkohol (E II 1, 591) mit Phthalsäureanhydrid, am besten in Pyridin bei Zimmertemperatur (WEIDEMANN, *Biochem. J.* **20**, 687, 690). — Viscoses, gelbliches Öl. — Kupfersalz $CuC_{37}H_{48}O_9$. Krystalle (aus Alkohol). — Bleisalz $PbC_{37}H_{48}O_9$. Sehr leicht löslich in Äther, durch Alkohol fällbar.

Saures Phthalat des 3-Oxy-d-camphers vom Schmelzpunkt 198° (vgl. E II 8, 22) $C_{18}H_{20}O_5$, Formel I. Nadeln. F: 147° (FORSTER, SHUKLA, *Soc.* **127**, 1859). $[\alpha]_D$: +42,2° (verd. Alkohol).

```
      H2C—C(CH3)—CO                          H2C—C(CH3)—CH·O·CO·C6H4·CO2H
I.     |   C(CH3)2  |                   II.    |   C(CH3)2  |
      H2C—CH———CH·O·CO·C6H4·CO2H             H2C—CH       CO
```

Saures Phthalat des 2-Oxy-l-epicamphers (vgl. E II 8, 24) $C_{18}H_{20}O_5$, Formel II. Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 164—165° (FORSTER, SHUKLA, *Soc.* **127**, 1859). $[\alpha]_D$: +53,7° (verd. Alkohol).

Phthalsäureanhydrid $C_8H_4O_3 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O$ s. Syst. Nr. 2479 (vgl. H 17, 469; E I 17, 251).

Phthalsäure-methylester-[β-dimethylamino-äthylester] $C_{13}H_{17}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Phthalsäure-methylester-chlorid und Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-amin in kaltem Benzol (Höchster Farbw., D.R.P. 371046; *C.* **1923** IV, 538; *Frdl.* **14**, 1245). — Gelbes Öl. — Hydrochlorid. F: 103°.

Phthalsäure - methylester - [β - diäthylamino - äthylester] $C_{15}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Phthalsäure-methylester-chlorid auf β-Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol in der Kälte (Höchster Farbw., D.R.P. 371046; *C.* **1923** IV, 538; *Frdl.* **14**, 1244). Aus Phthalsäure-monomethylester und Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin in siedender Natriummethylat-Lösung (Höchster Farbw.). — Gelbes Öl. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Aceton). F: 114°.

Phthalsäure-benzylester-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{21}H_{25}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phthalsäure-monobenzylester und Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin in siedender Natriumäthylat-Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 371046; *C.* **1923** IV, 538; *Frdl.* **14**, 1245). — Hellgelbes Öl. — Hydrochlorid. Hellgelbes Öl. Leicht löslich in Wasser.

Phthalsäure-bis-[β-dimethylamino-äthylester]-bis-hydroxymethylat, Phthalylcholin $C_{18}H_{32}O_6N_2 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH]_2$. Pharmakologisches Verhalten: HUNT, TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1139.

Saures Phthalat des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2) $C_{15}H_{21}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Sirup (CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* **18**, 193; *C.* **1921** III, 796). — Pharmakologische Wirkung: C., R. — Chloroaurat $C_{15}H_{21}O_4N + HAuCl_4$. F: 154° bis 155°.

Mono-[2-carboxy-benzoyl]-hydroperoxyd, Phthalmonopersäure $C_8H_6O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot OH$ (H 804). *Darst.* Man behandelt Phthalsäureanhydrid mit einer überschüssigen alkalischen Lösung von Wasserstoffperoxyd bei —10°; Ausbeute 65—70% der Theorie (BÖHME, *Org. Synth.* **20** [1940], 70). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 414.

Phthalsäure-methylester-chlorid $C_9H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 805). Zur Bildung aus Phthalsäure-monomethylester und Thionylchlorid vgl. NAGEL, ABELSDORFF, *Wiss. Veröff. Siemens* **5** [1926], 203.

Phthalsäure-dichlorid, symm. Phthalylchlorid, Phthalylchlorid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4(COCl)_2$ (H 805; E I 363). Zur Konstitution vgl. a. v. BRAUN, KAISER, *B.* **55**, 1305. — *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von $2^1.2^1.2^1$-Trichlor-o-toluylsäure-äthylester (S. 321) unter gewöhnlichem Druck (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2213). — Zur Darstellung durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Phosphorpentachlorid (H 805; E I 363) vgl. noch KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* **40**, 861. — F: 13° (korr.) (GARNER, SUGDEN, *Soc.* **1927**, 2881). Kp_{23}: 150° (G., S.); Kp_{13}: 147°; Kp_{21}: 153—154°; Kp_{26}: 156—157° (KAU.). D_4^t zwischen 17,5° (1,403) und 90° (1,327): G., S. Oberflächenspannung bei 15°: 44,23, bei 40°: 41,12, bei 61°: 39,31, bei 90°: 36,20 dyn/cm (G., S.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Chloroform: OTT, *B.* **55**, 2115.

Phthalylchlorid liefert bei der Hydrierung in Tetralin bei Gegenwart eines Palladium-Kieselgur-Katalysators unter Zusatz von geschwefeltem Chinolin bei 150° neben öligen Produkten geringe Mengen Phthalaldehyd, Phthalid und Diphthalyl (Syst. Nr. 2769) (ZETZSCHE, Mitarb., *Helv.* **9**, 182). Bei der Einw. von Kupferpulver in Pyridin erhält man wenig Diphthalyl und harzige Produkte (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 238). Fügt man eine wäßr. Lösung von Natriumazid zu einer Lösung von Phthalylchlorid in Aceton in der Kälte, so entsteht symm. Phthalsäure-diazid (S. 603); zuweilen bildet sich jedoch bei dieser Reaktion asymm. Phthalsäure-diazid (Syst. Nr. 2463) (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* **464**, 243, 249). Reaktion mit flüssigem Schwefelwasserstoff: BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* **51**, 1455. Beim Behandeln mit Kaliumhydrosulfid in alkoh. Lösung unter Kühlung erhält man Dibenzoyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2′) (S. 607), Monothiophthalsäure (S. 607), Diphthalyldisulfid (Syst. Nr. 2797) und Monothiophthalsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2479) (CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 408; *C.* **1928** II, 2239).

Beim Erhitzen mit 2 Mol p-Xylol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erhält man 3.3-Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-phthalid und wenig 1.4-Dimethyl-anthrachinon (WEISS, SPITZER, MELZER, *M.* **47**, 309). Bei der analogen Reaktion mit m-Xylol wird 3.3-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-phthalid in mäßiger Ausbeute erhalten (W., SP., M.). Phthalylchlorid liefert mit Nitrobenzol in Gegenwart von Zinkstaub bei 40—50° 3-[4-Nitro-phenyl]-phthalid (Syst. Nr. 2467) (KONDO, MIYASHITA, *J. pharm. Soc. Japan* 48, 161; *C.* **1929** I, 748).

Gibt beim Erhitzen mit Äther in Gegenwart von Zink eine Verbindung $C_7H_6O_2$ oder $C_7H_8O_2$ (blaßgelbe Krystalle aus Alkohol; F: 182° [oder 82°?]), Phthalsäurediäthylester, Phthalsäure(?), Äthylchlorid und in geringer Menge ein gelbes amorphes Produkt, das bis 300° nicht schmilzt (KAUFMANN, FUCHS, *Ar.* **1924**, 124). Gibt beim Kochen mit 2 Mol Thiophenol in Benzol Dithiophthalsäure-S.S-diphenylester (F: 84—85° und F: 101°) (S. 608) (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 143; *C.* **1927** II, 1689). Phthalylchlorid kondensiert sich mit m-Kresolmethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei 40—50° zu 3.3-Bis-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-phthalid (WEISS, KNAPP, *M.* **50**, 13) und reagiert analog

mit p-Kresol-methyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (W., K., *M.* 50, 394) und mit Phloroglucintrimethyläther bei Gegenwart von Zinkchlorid in Äther (LUND, *Soc.* 1928, 1573). Bei der Umsetzung mit Thio-p-kresol-methyläther und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei 40—50° entsteht 2.7-Dimethyl-10-thio-fluoran (Formel I; Syst. Nr. 2751) (W., K., *M.* 50, 396). Phthalylchlorid gibt mit α-Naphthol-methyläther in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von wenig Aluminiumchlorid bei 3/4-stdg. Einw. 2-[4-Methoxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure, bei mehrtägiger Einw. 3.3-Bis-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-phthalid (SCHULENBURG, *B.* 58, 1454, 1456). Beim Behandeln mit Äthylenglykol bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform bei 0—5° erhält man polymere Äthylenglykolphthalate von verhältnismäßig niedrigem Mol.-Gew. (vgl. S. 597) (CAROTHERS, ARVIN, *Am. Soc.* 51, 2568). Beim Erhitzen mit Dithioäthylenglykol entsteht das cyclische Phthalat der Formel II (Syst. Nr. 2960) (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* 4, 147; *C.* 1927 II, 1689).

Phthalylchlorid gibt beim Erhitzen mit 4.4'-Dioxy-benzophenon auf 120° eine Verbindung $C_{21}H_{12}O_5$(?) (F: ca. 125° [Zers.]) (KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* 40, 863). Oxamidsäureäthylester wird durch überschüssiges Phthalylchlorid bei 100—140° im Vakuum in Cyanameisensäurechlorid umgewandelt (OTT, *Ch. Z.* 50, 448; *C.* 1926 II, 883). Phthalylchlorid gibt beim Erhitzen mit Harnstoff ohne Lösungsmittel oder in Toluol N.N'-Phthalyl-harnstoff (Syst. Nr. 3622) (EVANS, DEHN, *Am. Soc.* 51, 3652). Liefert bei der Umsetzung mit dem Mono- oder Dinatriumsalz der Salicylsäure in siedendem Benzol oder Schwefelkohlenstoff oder mit freier Salicylsäure in Gegenwart von Dimethylanilin „Salicylsäure-phthalidylidenätherester" (Formel III; Syst. Nr. 2960) (H. P. KAUFMANN, W. KAUFMANN, *B.* 55, 287; H. P. K., ROSSBACH, *B.* 58, 1558;

I. CH_3-[2.7-Dimethyl-10-thio-fluoran: C_6H_4, O, CO, C, S]-CH_3

II. $C_6H_4<^{CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2}_{CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2}>S$

III. $C_6H_4<^{CO\cdot O}_{O}>C<^{C_6H_4}_{O}>CO$

IV. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3$—C(OC—O)(O—CO)—C_6H_4

H. P. K., D.R.P. 400970; *C.* 1925 I, 297; *Frdl.* 14, 1237); reagiert analog mit Thiosalicylsäure in Dimethylanilin (H. P. K., R.). Liefert beim Erwärmen mit 3-Methoxy-benzoesäure und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf 40—50° das Dilacton der α.α-Dioxy-4-methoxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2') (Formel IV; Syst. Nr. 2832) (WEISS, KNAPP, *M.* 50, 12).

Phthalylchlorid gibt mit Dimethylamin und Schwefelkohlenstoff in Äther Dithiophthalsäure-bis-dimethyl-thiocarbamidsäure-anhydrid (S. 608) (v. BRAUN, KAISER, *B.* 55, 1307). Liefert beim Erhitzen mit 2.5-Dichlor-anilin ohne Lösungsmittel oder in Toluol N-[2.5-Dichlor-phenyl]-phthalimid (EVANS, DEHN, *Am. Soc.* 51, 3652). Gibt mit 2-Nitro-anilin in Äther Phthalsäure-mono-[2-nitro-anilid] und N-[2-Nitro-phenyl]-phthalimid (SHERRILL, SCHAEFFER, SHOYER, *Am. Soc.* 50, 483). Bei der Kondensation mit 3-Nitro-anilin erhält man N-[3-Nitro-phenyl]-phthalimid, Phthalsäure-mono-[3-nitro-anilid] und Phthalsäure-bis-[3-nitro-anilid]; analog verläuft die Reaktion mit 4-Nitro-anilin (SHE., SCH., SHO.). Bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther erhält man 1.2-Dibenzoyl-benzol (CLAR, JOHN, HAWRAN, *B.* 62, 944).

E I 363, Z. 3—2 v. u. ersetze den Passus „die Verbindung .... formuliert)" durch „Phthalylacetessigester (E I 18, 516)".

Z. 1 v. u. Die Formel ist durch „$C_6H_4<^{CO——C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}_{CO\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_3}$ (?)" *zu ersetzen.*

Verbindung $C_8H_4OCl_4$ vom Schmelzpunkt 88° (H 808). Vgl. 1.1.3.3-Tetrachlor-phthalan, Syst. Nr. 2366.

Verbindung $C_8H_4OCl_4$ vom Schmelzpunkt 47° (H 808). Vgl. 2-Trichlormethyl-benzoylchlorid, S. 321.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_2S_2$ (H 809). Wird als niedrigerschmelzende Form des Dithiophthalsäure-S.S-diphenylesters (S. 608) angesehen (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* 4, 143; *C.* 1927 II, 1689).

asymm. Phthalylchlorid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4<^{CCl_2}_{CO}>O$ s. Syst. Nr. 2463 (vgl. E I 17, 162).

[BAUMANN]

Phthalsäure-monoamid, Phthalamidsäure $C_8H_7O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ (H 809). *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus Phthalsäureanhydrid auch beim Behandeln mit warmem wäßrigem Ammoniak (D: 0,88) (CHAPMAN, STEPHEN, *Soc.* 127, 1793; vgl. AUGER, *Bl.* [2] 49 [1888], 349). Die Alkalisalze bilden sich beim Behandeln von 6-Oxo-4.5-benzo-1.2-oxazin-carbonsäure-(3) (Anhydrophthalonsäureoxim; vgl. H 27, 346) mit Alkalien (CORNILLOT, *A. ch.* [10] 7, 298; vgl. GRAEBE, TRÜMPY, *B.* 31 [1898], 373). — Schmilzt bei 149° unter Abgabe von Wasser, wird bei 155° wieder fest und schmilzt erneut bei 231° (CH., ST.). Liefert beim Eintragen in neutrale Natriumhypochlorit-Lösung in der Kälte, Zufügen von Natronlauge und kurzen Erwärmen auf 80° Anthranilsäure (CH., ST.; vgl. HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 10 [1891], 6).

N.N-Diäthyl-phthalamidsäure $C_{12}H_{15}O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und Diäthylamin in kaltem Benzol (MAXIM, *A. ch.* [10] 9, 62). — Blättchen. F: 153°. Kp_{14}: 177°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin. Löslich in Kaliumcarbonat-Lösung. — Gibt beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in Äther 3.3-Diäthyl-phthalid.

Propylidenphthalamidsäure bzw. **N-Propenyl-phthalamidsäure** $C_{11}H_{11}O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_2H_5$ bzw. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH_3$ (E I 364). *B.* Beim Erhitzen von N-Propenyl-phthalimid mit 2 Mol wäßr. Kalilauge und wenig Alkohol auf dem Wasserbad (BOESE, *B.* 58, 1997). — Nadeln (aus Essigester). F: 136° (unter Wasserabgabe). — $AgC_{11}H_{10}O_3N$. Feinkörnig.

N-β-Phenäthyliden-phthalamidsäure bzw. **N-Styryl-phthalamidsäure** $C_{16}H_{13}O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bzw. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf N-Styryl-phthalimid auf dem Wasserbad (MANNICH, WALTHER, *Ar.* 1927, 14) oder bei Zimmertemperatur (ROSENMUND, NOTHNAGEL, RIESENFELDT, *B.* 60, 394). — Gelbliche Krystalle (aus 70%igem Methanol). F: 170° (Zers.) (M., W.).

N-Benzoyl-phthalamidsäure $C_{15}H_{11}O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (H 811).

H 811, Z. 5 v. u. statt „Piperidin" lies „Pyridin".

N-Carbäthoxy-phthalamidsäure, [2-Carboxy-benzoyl]-carbamidsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_5N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Carbäthoxy-phthalimid beim Behandeln mit 8%iger Natronlauge oder beim Erhitzen mit Wasser bis zur Lösung (HELLER, JACOBSOHN, *B.* 54, 1112). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). Sintert bei 55°; schmilzt im auf 60° vorgewärmten Bad bei 70°.

[2-Carboxy-benzamino]-acetonitril, N-[2-Carboxy-benzoyl]-glycin-nitril, Glycylnitrilphthaloylsäure $C_{10}H_8O_3N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Phthalimidoacetonitril mit 22%iger Natriummethylat-Lösung (RADDE, *B.* 55, 3179). — Nadeln. F: 138—139° (Zers.). — Geht bei längerem Erwärmen auf 100° oder bei kurzem Kochen mit Wasser wieder in Phthalimidoacetonitril über. — $NH_4C_{10}H_7O_3N_2$. Prismen. F: 240° (Zers.). Schwer löslich. — Natriumsalz. Leicht löslich. — $AgC_{10}H_7O_3N_2$. Nadeln (aus Wasser).

N-[2-Carboxy-benzoyl]-dl-alanin-nitril, α-Alanylnitrilphthaloylsäure $C_{11}H_{10}O_3N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RADDE, *B.* 55, 3179). — Geht beim Ansäuern einer alkal. Lösung wieder in α-Phthalimido-propionitril über. — $NH_4C_{11}H_9O_3N_2$. Prismen. Schwer löslich.

Trimethyl-[β-(2-carboxy-benzamino)-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{20}O_4N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{19}O_3N_2I$. *B.* Beim Behandeln des entsprechenden Betains (s. u.) mit einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure in wenig Alkohol (GABRIEL, *B.* 58, 1993). Rhomben. Leicht löslich in Wasser. Geht bei ca. 230° in Trimethyl-[β-phthalimido-äthyl]-ammoniumjodid über. — Pikrat $C_{13}H_{19}O_3N_2\cdot C_6H_2O_7N_3 + H_2O$. Säulen. Sintert von ca. 103° an; F: 144° (G.).

Betain des Trimethyl-[β-(2-carboxy-benzamino)-äthyl]-ammoniumhydroxyds $C_{13}H_{18}O_3N_2 = O^-\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N^+(CH_3)_3$. *B.* Beim Schütteln von Trimethyl-[β-phthalimido-äthyl]-ammoniumchlorid oder -bromid mit Silberoxyd in Wasser (GABRIEL, *B.* 58, 1992). — Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 258—259°. Leicht löslich in Wasser.

Phthalsäure - methylester - dimethylamid, N.N - Dimethyl - phthalamidsäure - methylester $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Phthalsäure-methylester-chlorid und Dimethylamin (MANNICH, SCHMITT, *Ar.* 1928, 78). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 91—93°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, ziemlich schwer in Äther.

Phthalimid $C_8H_5O_2N = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NH$ s. Syst. Nr. 3207 (vgl. H 21, 458; E I 21, 362).

Phthalsäure-diamid, Phthalamid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_4(CO\cdot NH_2)_2$ (H 814; E I 365). F: 222° (ROWE, Mitarb., *Soc.* 1926, 704).

H 814, Z. 10 v. o. statt „291,7 Cal" lies „921,7 Cal".

Phthalsäure-bis-dimethylamid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-phthalamid $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4[CO\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylamin auf symm. Phthalylchlorid in Natronlauge (v. BRAUN, KAISER, *B.* 55, 1310). Beim Behandeln von asymm. Phthalylchlorid (3.3-Dichlor-phthalid) mit Dimethylamin in Schwefelkohlenstoff + Äther und Verdunsten der äther. Lösung (v. B., K.). Aus Dithiophthalsäure-bis-dimethylthiocarbamidsäure-anhydrid (S. 608) beim Aufbewahren, Eindunsten der äther. Lösung oder Aufkochen der alkoh. Suspension (v. B., K.). — Krystalle. F: 121—122°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar.

Phthalsäure-bis-diäthylamid, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-phthalamid $C_{16}H_{24}O_2N_2$ = $C_6H_4[CO\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Phthalylchlorid und Diäthylamin in Benzol unter Kühlung (MAXIM, *C. r.* 184, 690; *A. ch.* [10] 9, 64, 89). — F: 36°. Kp_{16}: 204°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser. — Gibt mit Äthylmagnesiumbromid in Äther 2-Propionyl-benzoesäure-diäthylamid und 3.3-Diäthyl-phthalid. Reagiert nicht mit Phenylmagnesium-bromid.

N-Äthyl-N'-vinyl-phthalamid $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH{:}CH_2$ (H 814). *H 814, Z. 24—25 v. o. streiche den Passus „die nach kurzem Stehen .... abfiltrierte Lösung".*

N.N'-Dicarbäthoxy-phthalamid, Phthalyldiurethan $C_{14}H_{16}O_6N_2$ = $C_6H_4(CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalylchlorid mit Urethan auf 130° (BASTERFIELD, WOODS, WHELEN, *Am. Soc.* 49, 2945). — Schwach aromatisch riechendes Krystallpulver (aus Alkohol). Erweicht bei 80° und zersetzt sich allmählich bei höherer Temperatur. — Liefert mit kaltem konzentriertem Ammoniak Phthalamid und Urethan. Gibt mit Anilin beim Erhitzen auf 190° N.N'-Diphenyl-harnstoff und Phthalanil, bei kurzem Erhitzen auf 100° Phthalanil und N-Phenyl-N'-carbäthoxy-phthalamid.

Phthalyldikreatin $C_{16}H_{20}O_6N_6 = C_6H_4[CO\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$. Die H 814 so formulierte Verbindung ist Kreatininphthalat $2C_4H_7ON_3 + C_8H_6O_4$ (vgl. H 24, 248) gewesen (ING, *Soc.* 1932, 2199).

Phthalamid-N-essigsäure-amid, Phthaloylglycindiamid $C_{10}H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Phthalylglycin-äthylester (Syst. Nr. 3214) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (BRIGL, KLENK, *H.* 131, 69, 78). — Nicht rein erhalten. Krystalle (aus Methanol). Schwer löslich in kaltem Wasser, Methanol und Aceton, sehr schwer in Alkohol, Essigester und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Geht beim Erhitzen unter Ammoniak-Entwicklung in Phthalylglycin-amid über.

[2-Aminoformyl-benzoyl]-dl-leucyl-glycin-amid, Phthaloylleucylglycindiamid $C_{16}H_{22}O_4N_4 = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge beim Stehenlassen von Phthalyl-dl-leucyl-glycin-äthylester (Syst. Nr. 3214) mit wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak (BRIGL, KLENK, *H.* 131, 85). — Krystalle. Löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther. — Geht beim Erhitzen unter Ammoniak-Entwicklung in Phthalyl-dl-leucyl-glycinamid über.

Phthalsäure-mononitril, 2-Cyan-benzoesäure $C_8H_5O_2N = NC\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 814; E I 365). *B.* In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von o-Tolunitril an einer Bleidioxyd-Anode in 1n-Schwefelsäure unter Eiskühlung (FICHTER, GRISARD, *Helv.* 4, 937). Bei längerer Einw. von 7%igem Ammoniak auf asymm. Phthalylchlorid (3.3-Dichlor-phthalid) bei 0° (SCHEIBER, *B.* 46 [1913], 2369).

Phthalsäure-methylester-nitril, 2-Cyan-benzoesäure-methylester $C_9H_7O_2N = NC\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 815; E I 365). *B.* Durch Einw. von Natrium-kupfer(I)-cyanid auf diazotierten Anthranilsäure-methylester bei 0—5° unter starkem Rühren mit Benzol (BOYD, LADHAMS, *Soc.* 1928, 2091; vgl. CLARKE, *Am. Soc.* 46, 1002). — Tafeln. F: 51°; Kp_{15}: 154° (B., L.). — Liefert beim Eintragen in eine eiskalte ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Schwefelsäure das Hydrobromid des 3-Oxy-1.3-diphenyl-isoindolenins $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)(OH)\\C(C_6H_5)\end{matrix}>N$ (Syst. Nr. 3121) (B., L.). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid, Behandlung des Reaktionsprodukts mit Benzoylchlorid und Zersetzung mit Eis entstanden 1.2-Dibenzoyl-benzol, Benzamid und teerige Produkte; bei einem Versuch wurden außerdem geringe Mengen einer bei 220° schmelzenden Verbindung $C_{20}H_{15}ON$ erhalten (B., L.).

Phthalsäure-dinitril, Phthalonitril, 1.2-Dicyan-benzol $C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$ (H 815). Liefert beim Erhitzen mit Kupfer(I)-bromid in Gegenwart von Pyridin Kupferphthalocyanin $CuC_{32}H_{16}N_8$ und andere Produkte (DE DIESBACH, VON DER WEID, *Helv.* 10, 886; vgl. LINSTEAD, LOWE, *Soc.* 1934, 1022, 1023; DENT, LI., *Soc.* 1934, 1027; DENT, LI., LO., *Soc.* 1934, 1035). Beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit eiskalter Ammoniumchlorid-Lösung erhält man 3-Phenylimino-1-phenyl-isoindolenin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\C({:}N\cdot C_6H_5)\end{matrix}>N$ (Syst. Nr. 3188); die beim Umkrystallisieren des Indolenin-Derivats aus Eisessig erhaltene Mutterlauge gibt beim Eindampfen und Aufbewahren ein Produkt, das beim Umkrystallisieren aus Benzol 2-Benzoyl-benzamid, beim Umkrystallisieren aus Alkohol eine bei 169° unter Grünfärbung schmelzende Verbindung $C_{14}H_{16}O_3N_2$(?) liefert (WEISS, SCHLESINGER, *M.* 48, 451, 454). Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid in Äther + Benzol unter Kühlung und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit kalter Ammoniumchlorid-Lösung entsteht 3-Imino-1.1-dibenzyl-isoindolin (Syst. Nr. 3191) (WEISS, FREUND, *M.* 45, 109).

symm. Phthalsäure-diazid $C_8H_4O_2N_6 = C_6H_4(CO\cdot N_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Natriumazid auf symm. Phthalylchlorid oder asymm. Phthalylchlorid (3.3-Dichlor-phthalid) in wäßr. Aceton unter Eiskühlung (LINDEMANN, SCHULTHEIS, *A.* 464, 240, 245, 249). — Prismen (aus Benzol + Benzin). Leicht löslich in kaltem Benzol. — Ist sehr explosiv. Liefert beim Erwärmen in neutralen Lösungsmitteln Phenylisocyanat-carbonsäure-(2)-azid. Beim Kochen mit Toluol entsteht „Dibenzimidazolondiharnstoff" $C_6H_4\langle{N-CO-N \atop N-CO-N}\rangle$ ($C_6H_4<$N—CO—N, >CO OC<, N—CO—N>C_6H_4) (?) (Syst. Nr. 4171). *Geht beim Aufbewahren mit Methanol in N-Carbomethoxy-anthranilsäure-azid über.*

asymm. Phthalsäure-diazid $C_8H_4O_2N_6 = C_6H_4<{C(N_3)_2 \atop CO}>O$ s. Syst. Nr. 2463.

Substitutionsprodukte der Phthalsäure.

4-Fluor-phthalsäure $C_8H_5O_4F$, Formel I. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1869). — Krystalle (aus Eisessig). F: 147—148° (im geschlossenen Röhrchen). Leicht löslich in Wasser, Eisessig und Äther.

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4F = C_6H_3F(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 4-Amino-phthalsäure-diäthylester mit Borfluorwasserstoffsäure und Erhitzen des entstandenen Diazoniumborfluorids auf 125—140° (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1868). — Kp_{25}: 165—170°.

3-Chlor-phthalsäure $C_8H_5O_4Cl$, Formel II (H 816). *B.* Bei der Oxydation von 5-Chlortetralin mit Permanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, *B.* 56, 2333, 2337, 2338). — F: 186—187°.

3-Chlor-phthalsäure-1-äthylester $C_{10}H_9O_4Cl = HO_2C\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Chlorphthalsäure und alkoh. Salzsäure (v. BRAUN, *B.* 56, 2333, 2338). — Prismen (aus Wasser). F: 118—119°.

3-Chlor-phthalsäure-dichlorid $C_8H_3O_2Cl_3 = C_6H_3Cl(COCl)_2$. *B.* Man erhitzt [3-Chlor-phthalsäure]-anhydrid mit Phosphorpentachlorid zunächst auf 150°, dann auf 250° (v. BRAUN, *B.* 56, 2338). — Kp_{16}: 169—171°.

4-Chlor-phthalsäure $C_8H_5O_4Cl$, Formel III (H 816; E I 366). *B.* Zur Bildung durch Chlorierung von Phthalsäure in alkal. Lösung (H 816; E I 366) vgl. a. MOORE, MARRACK, PROUD, *Soc.* 119, 1788; AYLING, *Soc.* 1929, 253. Durch Oxydation von 6-Chlor-tetralin mit Permanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, *B.* 56, 2338). — F: 157° (v. B.), 151° (AY.; v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] 143, 16), 150° (im geschlossenen Röhrchen) (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1869). Löslich in Äther und Eisessig (BL., SM.). — Das saure Kaliumsalz ist schwerer löslich als das saure Natriumsalz (AY.).

E I 366, Z. 18—19 v. o. streiche „des Anhydrids".

I. F, CO_2H, CO_2H II. CO_2H, CO_2H, Cl III. Cl, CO_2H, CO_2H IV. Cl, CO_2H, CO_2H, Cl V. Cl, Cl, CO_2H, CO_2H

Dimethylester $C_{10}H_9O_4Cl = C_6H_3Cl(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 817). *B.* Beim Behandeln von 4-Chlorphthalsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (AYLING, *Soc.* 1929, 255). — F: 38°.

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4Cl = C_6H_3Cl(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 817). *B.* Durch Umsetzung von diazotiertem 4-Amino-phthalsäure-diäthylester mit Kupfer(I)-chlorid (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1869). — Kp_{51}: 300—302°; Kp_{14}: 170—172° (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] 143, 12 Anm. 2); Kp_{16}: 173—174° (v. BRAUN, *B.* 56, 2338). $D_4^{17,9}$: 1,2124; $n_\alpha^{17,9}$: 1,5109; $n_{587,56}^{17,9}$: 1,5153; $n_\beta^{17,9}$: 1,5263; $n_\gamma^{17,9}$: 1,5361 (v. AU., H., *Ph. Ch.* [A] 143, 18).

3.6-Dichlor-phthalsäure $C_8H_4O_4Cl_2$, Formel IV (H 817). Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig 3.6-Dichlor-phthalsäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung schnell abklingendes blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659). — Bleibt in der Kalischmelze bei Gegenwart von etwas Kupfer bei 180° unverändert; bei 310° entstehen 3.5-Dioxy-benzoesäure und vielleicht 3.4-Dioxy-benzoesäure (ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] 102, 339). Beim Kochen mit Phenol und Kaliumhydroxyd in Gegenwart von Kupfer entstehen harzige Produkte (E., S.).

3.6-Dichlor-phthalsäure-äthylester-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{16}H_{21}O_4NCl_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-phthalsäure-monoäthylester und

Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin in siedender Natriumäthylat-Lösung (Höchster Farbw., D.R.P. 371046; *C.* **1923** IV, 538; *Frdl.* **14**, 1244). — Hellgelbes Öl. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Aceton). F: 165°.

4.5-Dichlor-phthalsäure $C_8H_4O_4Cl_2$, Formel V auf S. 603 (H 818; E I 366). *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Dichlor-o-xylol mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr auf 180° (Hinkel, Ayling, Bevan, *Soc.* **1928**, 1876). Neben 4-Chlor-phthalsäure beim Einleiten von Chlor in eine eiskalte Lösung von Phthalsäure in überschüssiger verdünnter Natronlauge (Ayling, *Soc.* **1929**, 255).

Tetrachlorphthalsäure $C_8H_2O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2H)_2$ (H 819; E I 366). Unlöslich in Tetrachloräthan (Orndorff, Parsons, *Am. Soc.* 48, 283). Unlöslich in flüssigem Schwefeldioxyd und flüssigem Ammoniak (de Carli, *G.* 57, 351). — Liefert bei mehrtägigem Kochen mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 3.3.4.5.6.7-Hexachlor-phthalid (Syst. Nr. 2463) (Kaufmann, Voss, *B.* **56**, 2511; vgl. Kirpal, Kunze, *B.* **62**, 2102). Die beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 140—150° (H 820) entstehende Verbindung ist nicht 5.6.7.8-Tetrachlor-1.4-dioxo-tetrahydrophthalazin (Phelps, *Am.* **33** [1905], 586; Radulescu, Alexa, *Bulet. Soc. Chim. România* **12** [1930], 163), sondern N-Amino-3.4.5.6-tetrachlor-phthalimid $C_6Cl_4{<}^{CO}_{CO}{>}N\cdot NH_2$ (Drew, Pearman, *Soc.* **1937**, 27, 32). Tetrachlorphthalsäure kondensiert sich mit 1 Mol o-Phenylendiamin beim Erhitzen auf 250° oder beim Kochen in Nitrobenzol zu 1(CO).2-Tetrachlorbenzoylen-benzimidazol (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3573) (Bistrzycki, Lecco, *Helv.* 4, 430).

Monoäthylester $C_{10}H_6O_4Cl_4 = HO_2C\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 820). Gibt beim Erwärmen mit Thionylchlorid 3.4.5.6.7-Pentachlor-3-äthoxy-phthalid (Syst. Nr. 2479) (Kirpal, Kunze, *B.* **62**, 2106).

Diäthylester $C_{12}H_{10}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 820). *B.* Bei der Umlagerung von 4.5.6.7-Tetrachlor-3.3-diäthoxy-phthalid durch alkoh. Salzsäure, schneller durch alkoh. Alkalien (Kirpal, Kunze, *B.* **62**, 2103, 2105). — F: 60,5°.

Mono-d-bornylester $C_{18}H_{18}O_4Cl_4 = HO_2C\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Behandeln von Tetrachlorphthalsäure-di-d-bornylester mit alkoh. Natronlauge (Haller, *C. r.* 178, 1937). — F: 191—192°. $[\alpha]_D^{24}$: +23,4° (Benzol), +47,7° (Alkohol).

Di-d-bornylester $C_{28}H_{34}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2\cdot C_{10}H_{17})_2$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen von d-α-Pinen mit Tetrachlorphthalsäure auf 100—105° (Haller, *C. r.* 178, 1936). — F: 130—132°. $[\alpha]_D^{21,5}$: +36° (Benzol), +48,2° (Alkohol).

Mono-l-bornylester $C_{18}H_{18}O_4Cl_4 = HO_2C\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Behandeln von Tetrachlorphthalsäure-di-l-bornylester mit alkoh. Natronlauge (Haller, *C. r.* 178, 1935). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 189—190°. $[\alpha]_D^{22}$: —23,9° (Benzol), —50,1° (Alkohol).

Di-l-bornylester $C_{28}H_{34}O_4Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2\cdot C_{10}H_{17})_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von l-α-Pinen mit Tetrachlorphthalsäure auf 110—150° (Haller, *C. r.* 178, 1935). — Krystalle (aus Äther). F: 128—130°. $[\alpha]_D$: —37° (Benzol), —50° (Alkohol).

Dichlorid, symm. Tetrachlorphthalylchlorid $C_8O_2Cl_6 = C_6Cl_4(COCl)_2$. Das H 821 als $C_6Cl_4(COCl_2)_2$ oder $C_6Cl_4{<}^{CCl_2}_{CO}{>}O$ formulierte Präparat vom Schmelzpunkt 118° (Graebe, *A.* 238, 328; vgl. a. Kaufmann, Voss, *B.* **56**, 2508) ist mit 1 Mol Benzol krystallisierendes 3.3.4.5.6.7-Hexachlor-phthalid $C_6Cl_4{<}^{CCl_2}_{CO}{>}O$ (Syst. Nr. 2463) gewesen (Kirpal, Kunze, *B.* **62**, 2102, 2104). — *B.* Symmetrisches Tetrachlorphthalylchlorid entsteht aus 3.3.4.5.6.7-Hexachlorphthalid durch Destillation und rasches Abkühlen des Destillats (Ki., Ku., *B.* **62**, 2103, 2104). — Prismen (aus Petroläther). F: 48°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Lagert sich in festem Zustand allmählich, rascher in Petroläther-Lösung in 3.3.4.5.6.7-Hexachlor-phthalid um; die Umlagerung wird durch Tierkohle stark beschleunigt. Geht in alkoh. Lösung in 4.5.6.7-Tetrachlor-3.3-diäthoxy-phthalid über.

3-Brom-phthalsäure $C_8H_5O_4Br$, Formel VI (H 821). *B.* Durch Oxydation von 5-Bromtetralin mit Permanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung (v. Braun, *B.* **56**, 2339). Bei der Einw. von Permanganat auf 5-Brom-naphthol-(2) (v. B., Hahn, Seemann, *B.* **55**, 1699; vgl. Veselý, Jakeš, *Bl.* [4] **33**, 952) oder auf 5-Brom-2-methyl-naphthol-(1) (V., Kapp, *R.* 44, 375). Bei der Umsetzung von diazotierter 3-Amino-phthalsäure mit Kupfer(I)-bromid in der Wärme (Stephens, *Am. Soc.* **48**, 1951). — F: 186,5—189° (Whitmore, Culhane, *Am. Soc.* **51**, 604), 188° (v. B.), 178,5° (V., K.), 177—178° (St.).

3-Brom-phthalsäure-1-äthylester $C_{10}H_9O_4Br$, Formel VII. *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-phthalsäure mit alkoh. Salzsäure (v. Braun, *B.* **56**, 2339). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 127—128°.

VI. $C_6H_3Br(CO_2H)_2$ (·CO_2H, ·CO_2H, Br) VII. (·$CO_2 \cdot C_2H_5$, ·CO_2H, Br) VIII. Br· (·CO_2H, ·CO_2H)

4-Brom-phthalsäure $C_8H_5O_4Br$, Formel VIII (H 821). *B.* Bei der Oxydation von 6-Brom-tetralin mit Permanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung (v. Braun, *B.* **56**, 2339). Aus dem Diäthylester beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Blicke, Smith, *Am. Soc.* **51**, 1870) oder mit Bariumoxyd in heißem verdünntem Alkohol (Baker, *Soc.* **1928**, 2829). — F: 173—175° (Ba.), 171—172° (v. Br.), 170,5° (Stephens, *Am. Soc.* **48**, 1952), 170° (im geschlossenen Rohr) (Bl., Sm.).

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4Br = C_6H_3Br(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-phthalsäure mit alkoh. Salzsäure (v. Braun, *B.* **56**, 2339). Aus diazotiertem 4-Amino-phthalsäure-diäthylester nach Sandmeyer (Baker, *Soc.* **1928**, 2829; Blicke, Smith, *Am. Soc.* **51**, 1869). — Kp_{60}: 225° (Bl., Sm.); Kp_{16}: 194—195° (Ba.), 190—191° (v. Br.). $D_4^{18,7}$: 1,3943 (v. Auwers, Harres, *Ph. Ch.* [A] **143**, 18). $n_\alpha^{18,7}$: 1,5279; $n_{587,56}^{18,7}$: 1,5362; $n_\beta^{18,7}$: 1,5446; $n_\gamma^{18,7}$: 1,5550 (v. Au., Ha.).

4.5-Dibrom-phthalsäure-monoamid, 4.5-Dibrom-phthalamidsäure $C_8H_5O_3NBr_2$, Formel IX. *B.* Bei der Einw. von warmem konzentriertem Ammoniak auf [4.5-Dibrom-phthalsäure]-anhydrid (Chapman, Stephen, *Soc.* **127**, 1794). — Schmilzt bei 215—216° unter Bildung von [4.5-Dibrom-phthalsäure]-imid. — $NH_4C_8H_4O_3NBr_2$. Schmilzt teilweise bei 227° unter Übergang in [4.5-Dibrom-phthalsäure]-imid.

3-Jod-phthalsäure $C_8H_5O_4I$, Formel X (H 822; E I 367). F: 206° (Blicke, Smith, *Am. Soc.* **51**, 1871). Löslich in Wasser, Äther und Eisessig.

IX. Br·, Br· (·$CO \cdot NH_2$, ·CO_2H) X. (·CO_2H, ·CO_2H, I) XI. I· (·CO_2H, ·CO_2H) XII. (·CO_2H, ·CO_2H, NO_2)

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4I = C_6H_3I(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 823). *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-phthalsäure-diäthylester und Kaliumjodid-Lösung (Blicke, Smith, *Am. Soc.* **51**, 1871).

4-Jod-phthalsäure $C_8H_5O_4I$, Formel XI (H 823; E I 367). F: 185—186° (im geschlossenen Röhrchen) (Blicke, Smith, *Am. Soc.* **51**, 1870). Löslich in Wasser, Äther und Eisessig.

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4I = C_6H_3I(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (E I 367). Zur Bildung aus diazotiertem 4-Amino-phthalsäure-diäthylester und Kaliumjodid vgl. a. Blicke, Smith, *Am. Soc.* **51**, 1870.

3-Nitro-phthalsäure $C_8H_5O_6N$, Formel XII (H 823; E I 367). *B.* Durch Einw. von schwefelsaurer Permanganat-Lösung auf 3-Nitro-phthalonsäure oder 6-Nitro-phthalonsäure oder auf ein durch Oxydation von 5-Nitro-tetralin mit Permanganat in schwach sodaalkalischer Lösung erhaltenes Gemisch der beiden Säuren (v. Braun, *B.* **56**, 2336). — Zur *Darstellung* durch Nitrierung von Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid vgl. a. Lawrance, *Am. Soc.* **42**, 1872; Littmann, *Am. Soc.* **47**, 1980; Nicolet, Sacks, *Am. Soc.* **47**, 2348; Hamilton, Frazier, *Am. Soc.* **48**, 2415. — Krystallisiert aus Wasser mit 2 Mol H_2O, die bei 110° entweichen (Moore, Marrack, Proud, *Soc.* **119**, 1789 Anm.). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 218°; die wasserhaltige Säure schmilzt bei langsamem Erhitzen ebenfalls bei 218°, wird aber beim Eintauchen in ein Bad von 200° flüssig und erstarrt wieder (M., M., P.); F: 219° (im geschlossenen Röhrchen) (v. Br., *B.* **56**, 2335). Schwer löslich in konz. Salzsäure (Blicke, Smith, *Am. Soc.* **51**, 1868). — Die Reduktion zu 3-Amino-phthalsäure durch Zinn und Salzsäure (H 824) muß bei 20° ausgeführt werden; oberhalb 30° erfolgt Zersetzung (Ha., Fr.). Liefert beim Erhitzen mit Quecksilber(II)-acetat in verd. Essigsäure auf 170° das Anhydrid der 3-Nitro-2-hydroxymercuri-benzoesäure (Syst. Nr. 2354) (Whitmore, Culhane, *Am. Soc.* **51**, 603).

3-Nitro-phthalsäure-2-methylester $C_9H_7O_6N$, Formel I auf S. 606 ($R = CH_3$) (H 825; E I 367). Schmilzt wasserhaltig unterhalb 100°, wasserfrei bei 152—153° (Nicolet, Sacks, *Am. Soc.* **47**, 2349). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,185 g wasserfreien Ester.

3-Nitro-phthalsäure-1-äthylester $C_{10}H_9O_6N$, Formel II auf S. 606 (H 826; E I 368). Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 111° (v. Braun, *B.* **56**, 2336).

3-Nitro-phthalsäure-2-äthylester $C_{10}H_9O_6N$, Formel I ($R = C_2H_5$) (H 826; E 368). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,290 g (NICOLET, SACKS, *Am. Soc.* 47, 2349).

3-Nitro-phthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 826; E 368). *B.* Aus dem Silbersalz des 3-Nitro-phthalsäure-1-äthylesters und Äthylbromid in siedendem Benzol (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* 51, 1870).

3-Nitro-phthalsäure-2-propylester $C_{11}H_{11}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (E I 368). Krystalle (aus Wasser). F: 141—142° (NICOLET, SACKS, *Am. Soc.* 47, 2349). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,114 g.

3-Nitro-phthalsäure-2-isopropylester $C_{11}H_{11}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid mit Isopropylalkohol auf dem Wasserbad (NICOLET, SACKS, *Am. Soc.* 47, 2348). — Krystalle (aus Wasser). F: 152—153°. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,082 g.

3-Nitro-phthalsäure-2-butylester $C_{12}H_{13}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (NICOLET, SACKS, *Am. Soc.* 47, 2348). — Krystalle (aus Wasser). F: 146—147°. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,051 g.

3-Nitro-phthalsäure-2-isobutylester $C_{12}H_{13}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 368). Krystalle (aus Wasser). F: 182—183° (NICOLET, SACKS, *Am. Soc.* 47, 2349). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,024 g (N., S.).

3-Nitro-phthalsäure-2-n-amylester $C_{13}H_{15}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid mit n-Amylalkohol (MARVEL, BRODERICH, *Am. Soc.* 47, 3050). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132—133°.

3-Nitro-phthalsäure-2-isoamylester $C_{13}H_{15}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 827; E I 368). F: 165—166° (NICOLET, SACKS, *Am. Soc.* 47, 2349). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,024 g.

3-Nitro-phthalsäure-2-n-hexylester $C_{14}H_{17}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid mit n-Hexylalkohol (MARVEL, BRODERICK, *Am. Soc.* 47, 3050). — F: 121—122°.

Saures Bis-[3-nitro-phthalat] des meso-Butandiols-(2.3) $C_{20}H_{16}O_{12}N_2 = [HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3)—]_2$. *B.* Beim Erhitzen von meso-Butandiol-(2.3) (E II 1, 546) mit [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid auf 100—145° (BÖESEKEN, COHEN, *R.* 47, 843). — Krystalle. F: 217°. — Läßt sich nicht in opt.-akt. Komponenten spalten.

I. $C_6H_3(NO_2)(CO_2H)(CO_2 \cdot R)$ II. $C_6H_3(NO_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)(CO_2H)$ III. $C_6H_3(NO_2)(COCl)(CO_2 \cdot C_2H_5)$ IV. $C_6H_3(NO_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)(COCl)$

3-Nitro-phthalsäure-2-äthylester-1-chlorid, 3-Nitro-2-carbäthoxy-benzoylchlorid $C_{10}H_8O_5NCl$, Formel III (E I 369). F: 76—77° (LAWRANCE, *Am. Soc.* 42, 1875). Löslich in Benzol und Äther. — Liefert bei der Kondensation mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Verseifung des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge 3-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2) (L., *Am. Soc.* 42, 1875); reagiert analog mit Toluol (L., *Am. Soc.* 43, 2578).

3-Nitro-phthalsäure-1-äthylester-2-chlorid, 6-Nitro-2-carbäthoxy-benzoylchlorid $C_{10}H_8O_5NCl$, Formel IV (E I 369). Gibt bei der Kondensation mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und nachfolgenden Verseifung 6-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2) (LAWRANCE, *Am. Soc.* 42, 1876); reagiert analog mit Toluol (L., *Am. Soc.* 43, 2579).

3-Nitro-phthalsäure-2-amid $C_8H_6O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von warmem konzentriertem Ammoniak auf [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid (CHAPMAN, STEPHEN, *Soc.* 127, 1795). — Erweicht bei 168—174° unter Übergang in [3-Nitro-phthalsäure]-imid. Liefert beim Behandeln mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung, zuletzt unter kurzem Erwärmen, 3-Nitro-anthranilsäure. — $NH_4C_8H_5O_5N_2$. Zersetzt sich bei 172° unter Bildung von [3-Nitro-phthalsäure]-imid.

4-Nitro-phthalsäure $C_8H_5O_6N$, Formel V (H 828; E I 370). *B.* Man oxydiert 6-Nitro-tetralin mit Permanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, *B.* 56, 2334). Bei der Oxydation von 6-Nitro-hydrindon-(1) mit alkal. Permanganat-Lösung (INGOLD, PIGGOT, *Soc.* 123, 1499). Bei der Einw. von Permanganat auf 6-Nitro-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) in wäßr. Lösung (RUGGLI, Mitarb., *Helv.* 12, 1044). — *Darst.* Man erhitzt eine Lösung von 80 g [4-Nitro-phthalsäure]-imid und 26,6 g Natriumhydroxyd in 240 cm³ Wasser rasch zum Sieden, kocht 10 Min. gelinde, macht mit Salpetersäure (D: 1,42) eben lackmussauer, versetzt mit weiteren 70 cm³ Salpetersäure, kocht nochmals 3 Min., kühlt bis unterhalb der Zimmertemperatur und extrahiert zweimal mit 300 cm³ alkoholfreiem Äther, trocknet den Extrakt mit Kaliumsulfat, destilliert den Äther ab, bis sich Krystalle abscheiden, und läßt den Rest des

Äthers verdunsten; Ausbeute nahezu theoretisch (HUNTRESS, SHLOSS, EHRLICH, *Org. Synth.* **16** [1936], 56; Coll. Vol. II [1943], 457). — F: 162—163° (HAMILTON, JELINEK, *Am. Soc.* **49**, 3167), 164° (INGOLD, PIGGOT, *Soc.* **123**, 1499). Schwer löslich in konz. Salzsäure (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* **51**, 1868).

Dimethylester $C_{10}H_9O_6N = O_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 830). F: 69—71° (HAMILTON, JELINEK, *Am. Soc.* **49**, 3167).

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 831). F: 33—34° (BLICKE, SMITH, *Am. Soc.* **51**, 1868), 35° (v. BRAUN, *B.* **56**, 2336). Kp_{17}: 213° (v. B.).

3.5-Dinitro-phthalsäure $C_8H_4O_8N_2$, Formel VI (H 831; E I 370). *B.* Durch Oxydation von 1.6.8-Trinitro-2-amino-naphthalin mit Kaliumpermanganat in alkalischer und anschließend in schwefelsaurer Lösung (VAN DER KAM, *R.* **45**, 574). — Darstellung durch Erhitzen von 3.5-Dinitro-2-methyl-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,15) (vgl. H 831) auf 160°: EDER, WIDMER, *Helv.* **6**, 977. — F: 225—226° (VAN DER K.). Unlöslich in Petroläther (VAN DER K.).

Schwefelanaloga der Phthalsäure.

Monothiophthalsäure $C_8H_6O_3S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$. *B.* Neben Dibenzoyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') und anderen Verbindungen beim Behandeln von Phthalylchlorid mit Kaliumhydrosulfid in mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Alkohol unter Kühlung (CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 408, 409; *J. indian Inst. Sci.* [A] **11**, 223; *C.* **1928** II, 2239). — Nadeln (aus Äther). F: 198° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft zu Dibenzoyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2'). — $Na_2C_8H_4O_3S$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). — $PbC_8H_4O_3S$.

Bis-[2-carboxy-benzoyl]-disulfid, Dibenzoyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') $C_{16}H_{10}O_6S_2 = [HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S-]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Entsteht ferner beim Erhitzen von Dithiophthalsäure-S.S-di-p-tolylester mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol im Rohr auf 120° (CHAKRAVARTI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 410; *J. indian Inst. Sci.* [A] **11**, 225; *C.* **1928** II, 2239; **1929** I, 1687). — Gelbliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 242° (Zers.). Schwer löslich in Äther. — $K_2C_{16}H_8O_6S_2$. — $PbC_{16}H_8O_6S_2$. Krystallinisch.

V. $O_2N \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ VI. O_2N, NO_2, CO_2H, CO_2H VII. $CO \cdot S \cdot C_2H_5$, CO_2H, NO_2 VIII. CO_2H, $CO \cdot S \cdot C_2H_5$, NO_2

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-äthylester $C_{10}H_9O_5NS$, Formel VII oder VIII. *B.* Beim Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid mit Äthylmercaptan (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3663, 3664). — Krystalle (aus wäßr. Aceton oder verd. Essigsäure). F: 148—149° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-propylester $C_{11}H_{11}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3663, 3664). — F: 136—137° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-isopropylester $C_{11}H_{11}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3663, 3664). — F: 144—145° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-butylester $C_{12}H_{13}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3663, 3664). — F: 143—144° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-isobutylester $C_{12}H_{13}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3663, 3664). — F: 135—136° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-n-amylester $C_{13}H_{15}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3663, 3664). — F: 131—132° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-isoamylester $C_{13}H_{15}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3663, 3664). — F: 144—145° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-n-heptylester $C_{15}H_{19}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3663, 3664). — F: 131—132° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-phenylester $C_{14}H_9O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3663, 3664). — F: 130—131° bei schnellem Erhitzen.

3-Nitro-monothiophthalsäure-S-benzylester $C_{15}H_{11}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WERTHEIM, *Am. Soc.* **51**, 3663, 3664). — F: 136—137° bei schnellem Erhitzen.

Dithiophthalsäure-S.S-diäthylester $C_{12}H_{14}O_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Natriumäthylmercaptid mit Phthalylchlorid in Benzol (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 146; *C.* **1927** II, 1689). — Öl. Zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol.

Dithiophthalsäure-S.S-dipropylester $C_{14}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Propylmercaptan mit Phthalylchlorid im Rohr auf dem Wasserbad (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 146; *C.* **1927** II, 1689). — Bräunliches Öl. Kp_{26}: 229—232° (unter teilweiser Zersetzung). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Dithiophthalsäure-S.S-dibutylester $C_{16}H_{22}O_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Butylmercaptan mit Phthalylchlorid (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 147; *C.* **1927** II, 1689). — Nadeln (aus Petroläther). F: 56—57°.

Dithiophthalsäure-S.S-diphenylester $C_{20}H_{14}O_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot C_6H_5)_2$.

a) Niedrigerschmelzende Form (vgl. die Verbindung $C_{20}H_{14}O_2S_2$, H 809). *B.* Neben der höherschmelzenden Form beim Erhitzen von 1 Mol Phthalsäureanhydrid mit 2 Mol Thiophenol in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 130—140° (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 142, 143; *C.* **1927** II, 1689) und beim Kochen von 1 Mol Phthalylchlorid mit 2 Mol Thiophenol in Benzol (CH., S.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 84—85°. — Wird durch siedende wäßrige Alkalilauge nicht hydrolysiert.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 101° (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 143; *C.* **1927** II, 1689). — Wird durch siedende wäßrige Alkalilauge nicht hydrolysiert.

Dithiophthalsäure-S.S-bis-[4-brom-phenylester] $C_{20}H_{12}O_2Br_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot C_6H_4Br)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol 4-Brom-thiophenol mit 1 Mol Phthalsäureanhydrid und Phosphorpentoxyd oder mit 1 Mol Phthalylchlorid auf 160—170° (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 144; *C.* **1927** II, 1689). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186—188°.

Dithiophthalsäure-S.S-bis-[4-jod-phenylester] $C_{20}H_{12}O_2I_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot C_6H_4I)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 144; *C.* **1927** II, 1689). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 181—182°.

Dithiophthalsäure-S.S-di-p-tolylester $C_{22}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4 \cdot (CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 145; *C.* **1927** II, 1689). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (CH., S.). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydrosulfid in mit Schwefelwasserstoff gesättigtem absolutem Alkohol im Rohr auf 120° Dibenzoyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2′) (S. 607) (CH., *J. indian chem. Soc.* **5**, 410; *J. indian Inst. Sci.* [A] **11**, 225; *C.* **1928** II, 2239).

Dithiophthalsäure-S.S-dibenzylester $C_{22}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 146; *C.* **1927** II, 1689). — Braunes Öl.

Dithiophthalsäure-S.S-di-β-naphthylester $C_{28}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (CHAKRAVARTI, SAHA, *J. indian chem. Soc.* **4**, 142, 145; *C.* **1927** II, 1689). — Krystalle (aus Alkohol oder Isoamylalkohol). F: 70°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Benzol, Toluol und Eisessig, schwer in Alkohol.

Dithiophthalsäure-bis-dimethylthiocarbamidsäure-anhydrid, „Dimethylphthalyldithiourethan" $C_{14}H_{16}O_2N_2S_4 = C_6H_4[CO \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Behandeln von Phthalylchlorid mit Dimethylamin und Schwefelkohlenstoff in Äther (v. BRAUN, KAISER, *B.* **55**, 1309). — Gelbes Pulver (aus Chloroform + Äther). F: 107°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Chloroform. — Zerfällt beim Aufbewahren, beim Eindunsten der äther. Lösung und beim Aufkochen der alkoh. Suspension in Schwefelkohlenstoff und N.N.N′.N′-Tetramethyl-phthalamid.

2. ***Benzol-dicarbonsäure-(1.3), Isophthalsäure*** $C_8H_6O_4$, s. nebenstehende Formel (H 832; E I 371). Die von Isophthalsäure abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf m-Phenylen-bis-magnesiumjodid in Äther oder Äther + Benzol (BRUHAT, THOMAS, *C. r.* **183**, 297). In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von m-Xylol an Bleidioxyd- oder Platin-Anoden in 1n-Schwefelsäure bei 94—96° oder in Aceton + 2n-Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (FICHTER, MEYER, *Helv.* **8**, 76, 77) und von m-Toluylaldehyd an einer Bleidioxyd-Anode

CO_2H (Stellung 1), CO_2H (Stellung 3); Ringbezifferung 1–6

in verd. Schwefelsäure bei 95° (F., M., *Helv.* 8, 79). Neben Benzoesäure und anderen Verbindungen beim Erhitzen von mellitsaurem Natrium mit 1 Mol verd. Schwefelsäure unter Druck auf 400° (SCHRADER, FRIEDRICH, *Abh. Kenntnis Kohle* 6, 112; *C.* 1924 I, 2424). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Lignin, Braunkohle oder Steinkohle mit Sauerstoff und 2,5n-Sodalösung auf 200—250° unter Druck und nachfolgenden Erhitzen der erhaltenen alkalischen Lösung auf 400° unter Druck (F. FISCHER, SCHRADER, TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 207, 209, 264, 275, 284, 312, 317, 322—329; *C.* 1922 IV, 1064, 1065, 1066).

Darstellung durch Oxydation von Rohxylol mit alkal. Permanganat-Lösung und Trennung von außerdem entstandener Terephthalsäure mit Hilfe der Bariumsalze (vgl. H 833): SMITH, *Am. Soc.* 43, 1920.

Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 4629,7 cal_{15}/g (in Luft gewogen) (VERKADE, COOPS, *R.* 47, 608; vgl. V., C., HARTMAN, *R.* 44, 214). Unlöslich in konz. Salpetersäure (FLEISCHER, *A.* 422, 246). Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig Isophthalsäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659). Potentiometrisch ermittelte Dissoziationskonstante in 50%igem Methanol bei 18°: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 46, 49.

Geschwindigkeit der Oxydation mit Permanganat in Natronlauge bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. 61, 657; *C.* 1931 II, 428. Isophthalsäure gibt bei der Hydrierung (vgl. E I 371) in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig bei 13—15° unter ca. 720 mm Druck cis-Hexahydroisophthalsäure und wenig dl-trans-Hexahydroisophthalsäure (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* 11, 61); bei schnell verlaufender Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig bei Zimmertemperatur wird fast nur cis-Hexahydroisophthalsäure erhalten (WINDAUS, KLÄNHARDT, REVEREY, *B.* 55, 3987; vgl. WI., HÜCKEL, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 1920, 183). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam (PERKIN, PICKLES, *Soc.* 78, 301; vgl. H 833) entsteht als Hauptprodukt cis-Δ^4-Tetrahydroisophthalsäure (von PERKIN, PICKLES als Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure formuliert) neben wechselnden Mengen Δ^3-Tetrahydroisophthalsäure; Δ^1-Tetrahydroisophthalsäure ließ sich auf diesem Wege nicht gewinnen (FARMER, RICHARDSON, *Soc.* 1926, 2174; 1927, 60; vgl. a. KON, NANDI, *Soc.* 1933, 1629). — Mikrochemischer Nachweis von Isophthalsäure, auch neben Phthalsäure und Terephthalsäure, auf Grund der Krystallisation aus angesäuerten Lösungen: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 392, 393.

Salze der Isophthalsäure. Die Löslichkeit des Ammoniumsalzes in Wasser wird durch Ammoniak stark erhöht (WEITZ, STAMM, *B.* 61, 1146). — Koagulation von Eisen(III)-hydroxyd-Sol durch das Natriumsalz: W., ST., *B.* 61, 1151. Elektrische Leitfähigkeit von Dinatriumisophthalat in wäßr. Lösung bei 25°: LORENZ, SCHEUERMANN, *Z. anorg. Ch.* 117, 129.

Isophthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 834; E I 371). — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $C_{10}H_{10}O_4 + SnCl_4$. Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 71° (HIEBER, *A.* 439, 126). Schwer löslich in Chloroform, Äthylenbromid und Benzol. Sehr hygroskopisch. Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid: H.

Isophthalsäure-dichlorid, Isophthalylchlorid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4(COCl)_2$ (H 834; E I 372). *Darst.* Durch 2-stdg. Erwärmen von Isophthalsäure mit 4 Tln. Thionylchlorid auf 70—80°; Ausbeute 65—70% an reinem Dichlorid (REINDEL, SIEGEL, *B.* 56, 1554; vgl. a. MCMASTER, AHMANN, *Am. Soc.* 50, 148). — F: 42—43°; Kp_{13}: 143—144° (REI., S.). — Liefert bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Kieselgur und geschwefeltem Chinolin in siedendem Xylol Isophthalaldehyd (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* 54, 2890).

Isophthalsäure - bis - diäthylamid, N.N.N'.N' - Tetraäthyl - isophthalamid $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4[CO\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Isophthalylchlorid und Diäthylamin in Benzol unter Kühlung (MAXIM, *A. ch.* [10] 9, 66; vgl. M., *C. r.* 184, 689). — Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 85°. Kp_{12}: 242°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Wasser, unlöslich in Ligroin. — Gibt mit Äthylmagnesiumbromid in Äther 3-Propionyl-benzoesäure-diäthylamid und 1.3-Dipropionyl-benzol (M., *C. r.* 184, 689; *A. ch.* [10] 9, 93). Reagiert nicht mit Phenylmagnesiumbromid (M., *C. r.* 184, 691; *A. ch.* [10] 9, 97).

Isophthalsäure-mononitril, 3-Cyan-benzoesäure $C_8H_5O_2N = NC\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 835; E I 372). *B.* In geringer Menge bei der elektrolytischen Oxydation von m-Tolunitril an einer Bleidioxyd-Anode in 2n-Schwefelsäure + Aceton unter Kühlung (FICHTER, GRISARD, *Helv.* 4, 938).

Isophthalsäure-dihydrazid $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_4(CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$ (H 837). Liefert beim Behandeln mit 4 Mol Kaliumferricyanid in überschüssigem wäßrigem Ammoniak Isophthalaldehyd (KALB, GROSS, *B.* 59, 736).

4-Chlor-isophthalsäure $C_8H_5O_4Cl$, Formel I auf S. 610 (H 837; E I 372). *B.* Bei der Oxydation von 6-Chlor-3-methyl-acetophenon (MAYER, FREUND, *B.* 55, 2052). — Darstellung

durch Oxydation von 4-Chlor-1.3-dimethyl-benzol mit Permanganat (vgl. H 837) in wäßr. Lösung: DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1126. — F: 295° (D., W.), 293° (M., F.). Schwer löslich in kaltem Wasser (D., W.). — Bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 82° wird etwas Chlor abgespalten (D., W., *Soc.* **1928**, 1130).

4.6-Dichlor-isophthalsäure $C_8H_4O_4Cl_2$, Formel II (H 838). *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dichlor-isophthalsäure-dichlorid (E I 372) mit Wasser auf 200° (POLLAK, RUDICH, *M.* **48**, 221). — F: 279—281°.

Dimethylester $C_{10}H_8O_4Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dichlor-isophthalsäure-dichlorid (E I 372) mit Methanol (POLLAK, RUDICH, *M.* **48**, 221). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 97—98°. Unlöslich in Benzol und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

I. (CO_2H; $\cdot CO_2H$; Cl) II. (CO_2H; Cl·; $\cdot CO_2H$; Cl) III. (CO_2H; Br·; $\cdot CO_2H$; Br) IV. (CO_2H; ·I; $\cdot CO_2H$)

4.6-Dibrom-isophthalsäure $C_8H_4O_4Br_2$, Formel III (H 839). Zur Bildung durch Oxydation von 4.6-Dibrom-m-toluylsäure mit Permanganat vgl. ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] **102**, 343. — F: 250—254°. — Liefert beim Kochen mit Phenol und Kaliumcarbonat in Gegenwart von wenig Kupferpulver 4.6-Diphenoxy-isophthalsäure (Syst. Nr. 1163). Beim Kochen mit Anilin, Kaliumhydroxyd und wenig Kupferpulver erhält man 4.6-Dianilino-isophthalsäure (Syst. Nr. 1908) und andere Produkte. — Gibt mit Eisenchlorid in Wasser einen gelben Niederschlag.

Dimethylester $C_{10}H_8O_4Br_2 = C_6H_2Br_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dibrom-isophthalsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] **102**, 344). — Krystalle (aus Methanol). F: 134°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Methanol.

2-Jod-isophthalsäure $C_8H_5O_4I$, Formel IV (E I 372). *B.* Beim Behandeln von Anhydro-[2-hydroxymercuri-isophthalsäure] $HO_2C\cdot C_6H_3<^{CO}_{Hg}>O$ (Syst. Nr. 2354) mit Jod-Kalium-jodid-Lösung (WHITMORE, PERKINS, *Am. Soc.* **51**, 3353). — Krystalle (aus Wasser). F: 243° bis 244° (WH., P.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge 2-Oxy-isophthalsäure (JAMES, KENNER, STUBBINGS, *Soc.* **117**, 775).

Dimethylester $C_{10}H_9O_4I = C_6H_3I(CO_2\cdot CH_3)_2$ (E I 373). *B.* Aus 2-Jod-isophthalsäure durch Einw. von Thionylchlorid und Methanol (WHITMORE, PERKINS, *Am. Soc.* **51**, 3353). — F: 49,5° bis 50,5°.

5-Jod-isophthalsäure-dimethylester $C_{10}H_9O_4I$, Formel V. *B.* Durch Veresterung von 5-Jod-isophthalsäure (H 839) (BURTON, KENNER, *Soc.* **123**, 1044). — Nadeln. F: 104—105°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 200—250° Diphenyl-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5')-tetramethylester.

5-Jod-isophthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{13}O_4I = C_6H_3I(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BURTON, KENNER, *Soc.* **123**, 1045). — Prismen. F: 76°.

4.6-Dinitroso-isophthalsäure(?) $C_8H_4O_6N_2$, Formel VI. *B.* In geringer Menge beim Aufbewahren von 4.6-Dinitro-isophthalaldehyd in Benzol am Sonnenlicht (BORSCHE, *B.* **56**, 2359). — Gelbe Nadeln. F: 185—186°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in Äther, Petroläther und Benzol.

2-Nitro-isophthalsäure $C_8H_5O_6N$, Formel VII (H 839; E I 373). Zur Bildung durch Oxydation von 2-Nitro-m-toluylsäure mit Permanganat (H 839) vgl. JAMES, KENNER, STUBBINGS, *Soc.* **117**, 774. — F: 310—312° (KRUBER, *B.* **59**, 2757).

V. ($CO_2\cdot CH_3$; I·; $\cdot CO_2\cdot CH_3$) VI. (CO_2H; ON·; $\cdot CO_2H$; NO) (?) VII. (CO_2H; ·NO_2; $\cdot CO_2H$) VIII. (CO_2H; $\cdot CO_2H$; NO_2) IX. ($CO_2\cdot CH_3$; $\cdot CO_2H$; NO_2)

4-Nitro-isophthalsäure $C_8H_5O_6N$, Formel VIII (H 839; E I 373). *B.* Zur Bildung durch Oxydation von 4-Nitro-m-xylol mit Permanganat (H 839) vgl. AXER, *M.* **41**, 155. Entsteht ferner bei der Oxydation von 6-Nitro-3-äthyl-toluol mit Permanganat (MAILHE, *C. r.* **173**, 161; *Bl.* [4] **29**, 713). — F: 260° (M.), 255—256,5° (korr.) (A.). Unlöslich in Benzol (M.). — $KC_8H_4O_6N + 3H_2O$. Krystallpulver (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (A., *M.* **41**, 157). — $Ag_2C_8H_3O_6N$. Gelber, voluminöser Niederschlag. Verpufft bei vorsichtigem Erhitzen (A.).

4-Nitro-isophthalsäure-1-methylester $C_9H_7O_6N$, Formel IX (E I 373). *B.* Entsteht aus 4-Nitro-isophthalsäure auch beim Erhitzen mit Methanol im Rohr auf 100° (AXER, *M.* **41**, 160).

4-Nitro-isophthalsäure-3-methylester $C_9H_7O_6N$, Formel X (E I 373). Ist in Benzol schwerer löslich als der 1-Methylester (AXER, *M.* **41**, 161).

5-Nitro-isophthalsäure-dimethylester $C_{10}H_9O_6N$, Formel XI (H 840). Gibt mit α-Naphthylamin in warmem Petroläther eine additionelle Verbindung $C_{10}H_9N + C_{10}H_9O_6N$ (s. bei α-Naphthylamin, Syst. Nr. 1713) (BENNETT, WILLIS, *Soc.* **1929**, 266).

X. XI. XII. XIII. XIV.

x-Dinitro-isophthalsäure $C_8H_4O_8N_2 = HO_2C\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$ (H 840). Das H 840 beschriebene Präparat von CLAUS, WYNDHAM entsteht auch beim Erhitzen von 5-Nitro-isophthalsäure mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf 150—180° und ist demnach als 2.5(oder 4.5)-Dinitro-isophthalsäure (Formel XII oder XIII) aufzufassen (CL., W., *J. pr.* [2] **38** [1888], 316). Eine x-Dinitro-isophthalsäure (F: 215°; schwer löslich oder unlöslich in Äther), die MAILHE (*C. r.* **173**, 161; *Bl.* [4] **29**, 714) durch Behandlung von 3-Äthyl-toluol mit Salpeterschwefelsäure erhielt, war vielleicht ein Gemisch von 2.4- und 4.6-Dinitro-isophthalsäure [1]).

2.4.6-Trinitro-isophthalsäure $C_8H_3O_{10}N_3$, Formel XIV. *B.* Durch Oxydation von 2.4.6-Trinitro-m-xylol mit Chromtrioxyd in konz. Schwefelsäure bei 80—90° (GIUA, *G.* **52** I, 186). — Krystalle (aus Wasser). F: 196—197°. — Gibt beim Kochen mit Wasser 1.3.5-Trinitro-benzol. — Silbersalz. Gelbes Krystallpulver. Explodiert beim Erhitzen.

3. ***Benzol-dicarbonsäure-(1.4), Terephthalsäure*** $C_8H_6O_4$, s. nebenstehende Formel (H 841; E I 373). Die von „Terephthalsäure" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf p-Phenylen-bis-magnesiumjodid in Äther oder Äther + Benzol (BRUHAT, THOMAS, *C. r.* **183**, 297). Beim Kochen von Kalium-4-chlor-benzoat oder Kalium-4-brom-benzoat mit Kaliumcyanid-Lösung und etwas Kupfer(I)-cyanid in Wasserstoff-Atmosphäre unter Ultraviolett-Bestrahlung (ROSENMUND, LUXAT, TIEDEMANN, *B.* **56**, 1955). Bei 18-stdg. Kochen von p-Menthen-(3) mit Braunstein und ca. 43%iger Schwefelsäure (RUZICKA, RUDOLPH, *Helv.* **10**, 919). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von p-Xylol mit Luft in Gegenwart von 2,5n-Sodalösung in einem Stahlautoklaven auf 210—250° (SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 319, 329; *C.* **1921** I, 537; F. FISCHER, D.R.P. 364442; *C.* **1923** II, 911; *Frdl.* **14**, 440). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von p-Cymol mit Luft in Gegenwart von 2,5n-Sodalösung in einem Stahlautoklaven auf 210° (SCHR., *Abh. Kenntnis Kohle* **4**, 319, 329, 332; *C.* **1921** I, 537) und bei der elektrolytischen Oxydation von p-Cymol an einer Bleidioxyd-Anode mit Diaphragma in 1 n-Schwefelsäure bei 90° (FICHTER, MEYER, *Helv.* **8**, 285). Zur Bildung bei der elektrolytischen Oxydation von p-Toluylsäure in alkal. Lösung (H 842) vgl. ALLMAND, PUTTICK, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 641; *C.* **1928** I, 805. Geringe Mengen Terephthalsäure entstehen auch bei der elektrolytischen Oxydation von p-Toluylsäure an einer Bleidioxyd-Anode in Aceton + 1 n-Schwefelsäure unter Kühlung (FICHTER, GRISARD, *Helv.* **4**, 934). Beim Kochen von 4-Trichlormethyl-benzoesäure mit alkoh. Kalilauge (BÖESEKEN, GELISSEN, *R.* **43**, 869) oder von 4-Trichlormethyl-benzoylchlorid mit Ameisensäure (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2214). Über Bildung bei längerer Einw. von Luft auf Fichtenharz in Gegenwart von Kalk vgl. v. LIPPMANN, *B.* **60**, 163. Geringe Mengen Terephthalsäure entstehen bei längerem Erhitzen von Steinkohle mit Sauerstoff und 2,5n-Sodalösung auf 250° unter Druck (F. FISCHER, SCHRADER, TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* **5**, 291; *C.* **1922** IV, 1065) sowie bei analoger Behandlung von Braunkohle und nachfolgendem Erhitzen der erhaltenen alkalischen Lösung auf 400° unter Druck (F., SCH., T., *Abh. Kenntnis Kohle* **5**, 321; *C.* **1922** IV, 1066).

Darst. Durch aufeinanderfolgende Oxydation von 4-Methyl-acetophenon mit siedender verdünnter Salpetersäure und mit Permanganat in siedender verdünnter Natronlauge; Ausbeute 84—88% (KOELSCH, *Org. Synth.* **26** [1946], 95). Darstellung durch Oxydation von Rohxylol mit alkal. Permanganat-Lösung und Trennung von nebenher entstandener Isophthalsäure mit Hilfe der Bariumsalze: SMITH, *Am. Soc.* **43**, 1920. Reinigung durch Sublimation im Hochvakuum: KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 46.

[1]) 4.6-Dinitro-isophthalsäure (F: 234—235° [Zers.]) wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von RUGGLI, SCHMID, *Helv.* **18** [1935], 249 beschrieben.

Luminescenz bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen: MARSH, *Soc.* **1927**, 126. 1 Liter wäßr. Methanol von 50 Vol.-% löst bei 16° $5,59\times10^{-4}$ Mol Terephthalsäure (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 47). Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl bei 25°: BÖESEKEN, WATERMAN, *Versl. Akad. Amsterdam* **20** [1911/12], 565. Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig Terephthalsäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, WULFF, *B.* **55**, 595; T., RAGOSS, *B.* **56**, 659). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 2. Stufe k_2 in Wasser bei 16°: ca. $1,5\times10^{-5}$ (potentiometrisch ermittelt) (K., W., *Helv.* **11**, 48). Dissoziationskonstanten der 1. und 2. Stufe in 50%igem Methanol bei 16°: K., W.

Geschwindigkeit der Oxydation mit Permanganat in Natronlauge bei 16—18°: TRONOW, GRIGORJEWA, Ж. **61**, 657; *C.* **1931** II, 428. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd in Eisessig bei 16° wenig cis- und trans-Hexahydroterephthalsäure; bei 100° wird unter sonst gleichen Bedingungen kein Wasserstoff aufgenommen (KUHN, WASSERMANN, *Helv.* **11**, 61). Bei der Reduktion von terephthalsaurem Natrium mit reinstem, ca. 0,5%igem Natriumamalgam (vgl. H 843) in Wasser, die bei p_H 12—15 verläuft, bildet sich hauptsächlich nicht näher charakterisierte Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure neben wenig $\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure; hält man das p_H der Lösung durch Zusatz von Puffern wie Dinatriumphosphat oder Glykokoll + Natronlauge auf 9—9,8, so erhält man außerdem bis zu 50% der Theorie an p-Toluylsäure (WILLSTÄTTER, SEITZ, BUMM, *B.* **61**, 872, 874, 883). Einw. von Jod auf das Silbersalz bei 200°: WIELAND, FISCHER, *A.* **446**, 75. Beim Kochen von Terephthalsäure mit Quecksilber(II)-acetat in essigsaurer Lösung erhält man Anhydro-[2-hydroxymercuri-terephthalsäure] $HO_2C\cdot C_6H_3{<}^{CO}_{Hg}{>}O$ (Syst. Nr. 2354) und andere Produkte (WHITMORE, ISENHOUR, *Am. Soc.* **51**, 2786). Beim Erhitzen von terephthalsaurem Natrium mit Wasser in einem kupfernen Autoklaven auf 450° bildet sich vorwiegend Benzol (SCHRADER, WOLTER, *Abh. Kenntnis Kohle* **6**, 97; *C.* **1924** I, 2424).

Mikrochemischer Nachweis als Thallium(I)-salz: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 392. Der Nachweis von Terephthalsäure erfolgt am besten durch Überführung in den Dimethylester (GILMAN, BEABER, JONES, *R.* 48, 599 Anm. 10). Eine ca. 2%ige Lösung von Terephthalsäure gibt mit einigen Kubikzentimetern 4%iger Kupfersulfat-Lösung, der unmittelbar vor Ausführung der Reaktion wenig Pyridin zugesetzt wurde, sofort einen blauen Niederschlag; die Reaktion tritt noch bei Anwendung von 2 mg Terephthalsäure ein und läßt sich zur Unterscheidung von Phthalsäure verwenden (RIPAN, *Bulet. Cluj* **3** [1926], 308; *Chem. Abstr.* **21** [1927], 3858).

Die Löslichkeit des Ammoniumsalzes in Wasser wird durch Ammoniak erniedrigt (WEITZ, *Z. El. Ch.* **31**, 546). — Elektrische Leitfähigkeit des neutralen Natriumsalzes in Wasser bei 25°: LORENZ, SCHEUERMANN, *Z. anorg. Ch.* **117**, 130.

Funktionelle Derivate der Terephthalsäure.

Terephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 843; E I 374). *B.* Aus Terephthalsäure-diäthylester durch Einw. von Kaliummethylat-Lösung (vgl. E I 374) (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* **43**, 951). — F: 140,5—141° (korr.) (WEISSBERGER, WILLIAMS, *Ph. Ch.* [B] **3**, 369). Dipolmoment: 2,2 D (verd. Lösung; Benzol) (WILLIAMS, *Phys. Z.* **29** [1928], 684; ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] 1, 424; WEISS., WI.). — Liefert bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumjodid in Äther 1.4-Di-[penten-(2)-yl-(3)]-benzol (E II 5, 426) (BOGERT, NISSON, *Pr. nation. Acad. USA.* **10**, 429; *C.* **1925** I, 62). — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $C_{10}H_{10}O_4 + SnCl_4$. Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). Erweicht beim Erhitzen und ist bei 137° geschmolzen (HIEBER, *A.* **439**, 127). Bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer Chloroform.

Terephthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 844; E I 374). *B.* Aus Terephthalsäure-dimethylester durch Einw. von Kaliumäthylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (REIMER, DOWNES, *Am. Soc.* **43**, 951). — D_4^{56}: 1,0884 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 18). n_α^{56}: 1,4902; $n_{587,56}^{56}$: 1,4949; n_β^{56}: 1,5065 (v. AU., HA.). Dipolmoment: 2,3 D (verd. Lösung; Benzol) (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] 1, 424). — Liefert bei 70-stdg. Erhitzen mit Quecksilber(II)-acetat und wenig Eisessig auf 117° und nachfolgender Destillation mit Wasserdampf Anhydro-[2-hydroxymercuri-terephthalsäure] (Syst. Nr. 2354) (WHITMORE, ISENHOUR, *Am. Soc.* **51**, 2786). — Verbindung mit Zinn(IV)-chlorid $C_{12}H_{14}O_4 + SnCl_4$. Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 65° (HIEBER, *A.* **439**, 127). Raucht stark an der Luft. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln außer Chloroform. — Verbindung mit Antimon(V)-chlorid $C_{12}H_{14}O_4 + 2SbCl_5$. Etwas hygroskopisches Krystallpulver (aus Chloroform). Schwer löslich in Chloroform (HIE.).

Saurer Terephthalsäureester des rechtsdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols, Terephthalsäure-mono-[d-octyl-(2)-ester] $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Man emulgiert Terephthalsäure-di-[d-octyl-(2)-ester] mit 50%iger Kalilauge und d-Octanol-(2) und erwärmt nach 2 Tagen auf dem Wasserbad, bis das Gemisch nahezu neutral ist (RULE,

Mitarb., *Soc.* **1928**, 183). — Tafeln (aus Ligroin). F: 95—96°. $[\alpha]_D^{18-20}$: +45,2° (Aceton; c = 5), +42,8° (Benzol; c = 4 und Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion in Alkohol, Aceton und Benzol bei 18—20°: R., Mitarb., *Soc.* **1928**, 183, 185. Leicht löslich in Ligroin, sehr leicht in Äther (R., Mitarb.). — Natriumsalz. Rotationsdispersion in Wasser und Alkohol bei 15° bis 17°: R., MILES, MAC GILLIVRAY, *Soc.* **1929**, 2281. Sehr schwer löslich in Alkohol (R., M., MAC G.).

Neutraler Terephthalsäureester des rechtsdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols, Terephthalsäure-di-[d-octyl-(2)-ester] $C_{24}H_{38}O_4 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Terephthalsäure-dichlorid mit d-Octanol-(2) und Pyridin auf 120° (RULE, Mitarb., *Soc.* **1928**, 182). — Zersetzt sich beim Destillieren.

Terephthalsäure-dichlorid, Terephthalylchlorid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4(COCl)_2$ (H 844; E I 376). F: 82° (korr.); Kp: 263—266° (BOGERT, NISSON, *Pr. nation. Acad. USA.* **10**, 423; *C.* **1925** I, 61). — Liefert bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Kieselgur und geschwefeltem Chinolin in siedendem Xylol Terephthalaldehyd (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 2890). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin auf 198—215° bildet sich Terephthalsäure-bis-methylanilid (Syst. Nr. 1618); bei Gegenwart von Zinkchlorid, Phosphorpentoxyd, Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid erhält man bei 100° Terephthalgrün (Syst. Nr. 1869); reagiert analog mit Diäthylanilin (B., N.). Beim Erhitzen mit dem Zinksalz des 2-Amino-thiophenols auf 100° entsteht 2.2'-p-Phenylen-di-benzthiazol (Syst. Nr. 4634) (B., STULL, *Am. Soc.* **48**, 252). Gibt beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol bei gewöhnlicher Temperatur 1.4-Dibenzoyl-benzol (B., N., *Pr. nation. Acad. USA.* **10**, 430; *C.* **1925** I, 62). Bei der Umsetzung mit o-Tolylmagnesiumbromid in Äther + Benzol bei —10° erhält man 1.4-Di-o-toluyl-benzol und 4-o-Toluyl-benzoesäure (CLAR, JOHN, HAWRAN, *B.* **62**, 940, 944).

Terephthalsäure-bis-diäthylamid, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-terephthalamid $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4[CO \cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Terephthalylchlorid und Diäthylamin in Äther unter Kühlung (MAXIM, *A. ch.* [10] **9**, 66). — Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Gibt mit Äthylmagnesiumbromid in Äther 4-Propionyl-benzoesäure-diäthylamid und 1.4-Dipropionyl-benzol (M., *C. r.* **184**, 689; *A. ch.* [10] **9**, 97). Reagiert nicht mit Phenylmagnesiumbromid (M., *C. r.* **184**, 691; *A. ch.* [10] **9**, 101).

Terephthalsäure-mononitril, 4-Cyan-benzoesäure $C_8H_5O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 845). *B.* Neben überwiegenden Mengen 4-Cyan-benzaldehyd beim Erhitzen von 4-Cyan-benzylchlorid mit wäßr. Kupfer(II)-nitrat-Lösung im Rohr auf 105—110° (FICHTER, LAPIN, *Helv.* **12**, 993, 994). Neben geringeren Mengen Terephthalsäure bei der elektrolytischen Oxydation von p-Tolunitril an einer Bleidioxyd-Anode in Aceton + 2 n-Schwefelsäure unter Kühlung (F., GRISARD, *Helv.* **4**, 933). — Darstellung durch Umsetzung von diazotierter 4-Amino-benzoesäure mit Kaliumkupfer(I)-cyanid (vgl. H 845): VALBY, LUCAS, *Am. Soc.* **51**, 2719. — F: 218,5° bis 219° (korr.) (V., LU.). 100 g Wasser lösen bei 20° ca. 0,12 g, bei 100° ca. 4 g (V., LU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,1 \times 10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (V., LU.). — $KC_8H_4O_2N + 2,5\,H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser (F., LA., *Helv.* **12**, 994). Wird an einer Platinanode in Kaliumcarbonat-Lösung unter Bildung einer Persäure (?) oxydiert.

Terephthalsäure-amid-nitril, 4-Cyan-benzamid $C_8H_6ON_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (E I 376). *B.* Beim Kochen von 4-Cyan-benzamidin-benzolsulfonat (E I **11**, 10) mit Magnesiumhydroxyd und Wasser (ROUILLER, *Am.* **47** [1912], 495; *C.* **1912** II, 1444). — Nadeln. F: 223°.

Terephthalsäure-dinitril, Terephthalonitril, 1.4-Dicyan-benzol $C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$ (H 846; E I 376). *B.* In geringer Menge bei der Destillation von terephthalsaurem Blei mit Bleirhodanid (PFEIFFER, KOLLBACH, HAACK, *A.* **460**, 144). Aus 4-Amino-benzonitril nach SANDMEYER (DYSON, GEORGE, HUNTER, *Soc.* **1927**, 443). — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei 80° Chinon und nicht näher beschriebenes Nitroterephthalsäure-dinitril, das bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Aminoterephthalsäure-dinitril übergeht (D., G., HU.). Beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis entstehen geringe Mengen 1.4-Diacetyl-benzol (PF., K., HA.).

4-Carboxy-benzhydroximsäurechlorid $C_8H_6O_3NCl = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CCl : N \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von Terephthalaldehydsäure-oxim mit Nitrosylchlorid in Äther unter Kühlung (RHEINBOLDT, *A.* **451**, 177). — Nicht rein erhalten. Krystalle. F: 198—199° (Zers.). Fast unlöslich in heißem Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Benzol, sehr schwer löslich in Chloroform und Eisessig, leichter in Methanol, Alkohol und Aceton.

4-Cyan-benzhydroximsäurechlorid $C_8H_5ON_2Cl = NC \cdot C_6H_4 \cdot CCl : N \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 4-Cyan-benzaldoxim mit Nitrosylchlorid in Äther unter Kühlung (RHEINBOLDT, *A.* **451**, 177). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 151—152°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff. — Gibt mit Eisenchlorid eine starke violettrote Färbung.

Terephthaldihydroximsäurechlorid $C_8H_6O_2N_2Cl_2 = C_6H_4(CCl:N\cdot OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Terephthalaldehyd-dioxim mit Nitrosylchlorid in absol. Äther unter Kühlung (RHEINBOLDT, *A.* 451, 174). — Blättchen (aus Chloroform). F: 188° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Ligroin, sehr schwer in Chloroform.

Substitutionsprodukte der Terephthalsäure.

Chlorterephthalsäure $C_8H_5O_4Cl = C_6H_3Cl(CO_2H)_2$ (H 847). *B.* Durch Oxydation von 2-Chlor-p-toluylsäure oder 3-Chlor-p-toluylsäure mit Permanganat (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 18).

Chlorterephthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{13}O_4Cl = C_6H_3Cl(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. $D_4^{16,7}$: 1,2202 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] 143, 18). $n_\alpha^{16,7}$: 1,5166; $n_{587,56}^{16,7}$: 1,5213; $n_\beta^{16,7}$: 1,5331; $n_\gamma^{16,7}$: 1,5439.

2.5-Dichlor-terephthalsäure $C_8H_4O_4Cl_2$, Formel I (H 847). *B.* Zur Bildung durch Oxydation von 2.5-Dichlor-p-cymol mit Salpetersäure (H 847) vgl. WHEELER, GILES, *Am. Soc.* 44, 2611. Entsteht in analoger Weise auch aus 2.5-Dichlor-p-xylol (WH., MORSE, *Am. Soc.* 46, 2574). — F: 305° (WH., G.; WH., M.).

Bromterephthalsäure $C_8H_5O_4Br = C_6H_3Br(CO_2H)_2$ (H 848). *B.* Beim Behandeln von Anhydro-hydroxymercuriterephthalsäure $HO_2C\cdot C_6H_4<{CO \atop Hg}>O$ (Syst. Nr. 2354) mit Brom in Natriumbromid-Lösung (WHITMORE, ISENHOUR, *Am. Soc.* 51, 2787). — F: 299°.

Diäthylester $C_{12}H_{13}O_4Br = C_6H_3Br(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. $D_4^{12,5}$: 1,4029 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] 143, 18). $n_\alpha^{12,5}$: 1,5328; $n_{587,56}^{12,5}$: 1,5378; $n_\beta^{12,5}$: 1,5503; $n_\gamma^{12,5}$: 1,5616.

2.5-Dibrom-terephthalsäure $C_8H_4O_4Br_2$, Formel II (H 849). *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dibrom-p-xylol mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr auf mehr als 300° (WHEELER, CONSTABLE, *Am. Soc.* 45, 2000). — F: 313° (unkorr.) (WH., Co.). — Liefert beim Kochen mit Phenol, Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver 2.5-Diphenoxy-terephthalsäure (Syst. Nr. 1163) (ECKERT, SEIDEL, *J. pr.* [2] **102**, 359). Beim Kochen mit Anilin in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferpulver und Kupfer(I)-chlorid bilden sich geringe Mengen 5-Brom-2-anilino-terephthalsäure (Syst. Nr. 1908) neben dunkel gefärbten, in Alkalien unlöslichen Produkten (LESNIANSKI, CZERSKI, *Roczniki Chem.* 6, 891, 892; *C.* **1927** I, 3006).

Diäthylester $C_{12}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_2Br_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 850). F: 125° (WHEELER, CONSTABLE, *Am. Soc.* 45, 2000).

I. (CO_2H; Cl; Cl; CO_2H) II. (CO_2H; Br; Br; CO_2H) III. (CO_2H; NO; CN) IV. (CO_2H; O_2N; NO_2; CO_2H)

2-Nitroso-terephthalsäure-4-nitril, 2-Nitroso-4-cyan-benzoesäure $C_8H_4O_3N_2$, Formel III. *B.* Beim Bestrahlen einer Lösung von 2-Nitro-4-cyan-benzaldehyd in Benzol mit Sonnenlicht (REICH, LENZ, *Helv.* 3, 149). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Schwärzt sich gegen 210°; F: 250° (Zers.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von Phenol dunkelgrün.

Nitroterephthalsäure $C_8H_5O_6N = O_2N\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (H 851; E I 377). *B.* und *Darst.* Bei der Oxydation von 3-Nitro-4 methyl-benzylchlorid mit Permanganat (STEPHEN, SHORT, GLADDING, *Soc.* 117, 525). Entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute bei der Oxydation von 3-Nitro-p-toluylsäure mit Permanganat in siedender 5%iger Natronlauge (SODERMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 1393). — F: 268° (So., J.).

Nitroterephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_9O_6N = O_2N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 852; E I 377). BOGERT, NISSON (*Pr. nation. Acad. USA.* 10, 430; *C.* **1925** I, 62) geben für ein durch Nitrierung von Terephthalsäure-dimethylester (vgl. E I 377) erhaltenes Präparat den Schmelzpunkt 96° (korr.) an.

Nitroterephthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{13}O_6N = O_2N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Nitroterephthalsäure-dichlorid und Alkohol (SODERMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 1395). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 51°. Löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser.

Nitroterephthalsäure-bis-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{20}H_{31}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_3[CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Das Dihydrochlorid entsteht bei der Umsetzung von Nitroterephthalsäure-dichlorid mit β-Diäthylamino-äthylalkohol in absol. Äther (SODERMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 1394). — Öl. — $C_{20}H_{31}O_6N_3 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 199°. Sehr leicht löslich in Aceton und kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Verdünnte wäßrige Lösungen fluorescieren blau.

Nitroterephthalsäure-dichlorid $C_8H_3O_4NCl_2 = O_2N \cdot C_6H_3(COCl)_2$ (H 852). *B.* Beim Erhitzen von Nitroterephthalsäure mit Phosphorpentachlorid auf 100° (SODERMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 1393). — Blaßgelbes Öl. Kp_8: 174°.

2.6-Dinitro-terephthalsäure $C_8H_4O_8N_2$, Formel IV (H 853). *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dinitro-p-cymol mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) im Rohr auf 130° (WHEELER, HARRIS, *Am. Soc.* 49, 497). — F: 255° (Zers.). [MATERNE]

2. Dicarbonsäuren $C_9H_8O_4$.

1. ***Phenylmalonsäure*** $C_9H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 854; E I 378). F: 151,5° (Zers.) (SCHEIBLER, *B.* 58, 1207). — Kinetik der Kohlendioxyd-Abspaltung in wäßr. Lösung bei 40° bis 76°: BERNOULLI, JAKUBOWICZ, *Helv.* 4, 1024; J., *Z. anorg. Ch.* 121, 123. Gibt mit äquimolekularen Mengen 33%iger Formaldehyd-Lösung und Ammoniak β-Amino-α-phenyl-propionsäure und reagiert analog mit Formaldehyd und Dimethylamin unter Bildung von β-Dimethylamino-α-phenyl-propionsäure (MANNICH, GANZ, *B.* 55, 3499, 3500). Bei Anwendung von Ammoniumchlorid statt Ammoniak erhält man β.β'-Imino-bis-[α-phenyl-propionsäure] (M., G.).

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (E I 378). *B.* Zur Bildung durch thermische Zersetzung von Phenyloxalessigsäure-dimethylester (RISING, STIEGLITZ, *Am. Soc.* 40, 728) vgl. SOUTHER, *Am. Soc.* 46, 1303. Kann durch Umsetzung mit Natrium und Acetylchlorid und Zersetzen des entstandenen Phenyl-acetyl-malonsäure-dimethylesters mit Sodalösung in sehr reiner Form erhalten werden (VOORHEES, SKINNER, *Am. Soc.* 47, 1126). — F: 49°; Kp_{13}: 145—157° (S.). — Gibt mit Brom in Chloroform bei Gegenwart von wenig Jod Phenylbrommalonsäure-dimethylester (S. 6 6) (CAROTHERS, *Am. Soc.* 48, 3196). Liefert beim Erhitzen mit Methylenjodid und Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad Dimethylcarbonat und α.α'-Diphenyl-glutarsäure-dimethylester (S. 669); bei einem Versuch entstanden außerdem geringe Mengen einer krystallinen Substanz vom Schmelzpunkt 53—55° (S.).

Diäthylester, Phenylmalonester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 854; E I 378). *B.* Entsteht in guter Ausbeute beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine warme Lösung von Phenylcyanessigsäure-äthylester in wasserhaltigem Alkohol (NELSON, CRETCHER, *Am. Soc.* 50, 2760). Neben anderen Produkten bei allmählicher Einw. von Phenylessigsäure-äthylester auf Kaliumpulver in siedendem absolutem Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Chlorameisensäure-äthylester bei Zimmertemperatur (SCHEIBLER, MARHENKEL, BASSANOFF, *B.* 58, 1203; vgl. ADICKES, MEISTER, *B.* 68 [1935], 2195, 2204). — *Darst.* Zu einer Lösung von 23 g Natrium in 500 cm³ über Natrium destilliertem Alkohol gibt man bei 60° unter starkem Rühren rasch 146 g Oxalsäure-diäthylester, der durch Schütteln mit wasserfreiem Kaliumcarbonat und Destillieren unter vermindertem Druck gereinigt ist, und 175 g ebenso behandelten Phenylessigsäure-äthylester, zersetzt das auskrystallisierte Natriumsalz mit verd. Schwefelsäure und erhitzt den entstandenen Phenyloxalessigsäure-äthylester bei etwa 15 mm im Metallbad auf 175° bis zur Beendigung der Kohlenoxyd-Entwicklung; Ausbeute 80—85% (LEVENE, MEYER, *Org. Synth.* 16 [1936], 33; Coll. Vol. II [1943], 288). — Kp_{19}: 168° (NELSON, CRETCHER, *Am. Soc.* 50, 2761); Kp_8: 151°; Kp_3: 140°; $Kp_{1-1,5}$: 135° (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 1613). D_4^{20}: 1,0950; D_{20}^{20}: 1,0970 (SCHEIBLER, MARHENKEL, BASSANOFF, *B.* 58, 1203). n_α^{20}: 1,4937; n_D^{20}: 1,4977; n_β^{20}: 1,5073 (SCH., M., B.).

Entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung (SCHEIBLER, MARHENKEL, BASSANOFF, *B.* 58, 1203; ADICKES, MEISTER, *B.* 68 [1935], 2204) und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (SCH., M., B.). Liefert bei Einw. von überschussiger alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur Phenylessigsäureäthylester und das Kaliumsalz des Kohlensäuremonoäthylesters (SCH., M., B.). Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,49) bei —15° bis —10° und nachfolgenden Oxydation mit Permanganat 47% 4-Nitro-benzoesäure und ca. 20% 3-Nitro-benzoesäure (BAKER, INGOLD, *Soc.* 1927, 835). Zum Verhalten bei der Nitrierung vgl. a. FL., H., *Soc.* 1928, 1614. Gibt beim Erhitzen mit Methylenjodid und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad α.α'-Diphenyl-glutarsäure-diäthylester (SOUTHER, *Am. Soc.* 46, 1304). Zersetzt sich bei der Einw. von Diazoessigester in Gegenwart von Natriumäthylat unter Bildung von Phenylessigsäure; bei einem Versuch wurden geringe Mengen 4-Oxy-3-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 3690) erhalten (BERTHO, NÜSSEL, *A.* 457, 292). Liefert beim Erhitzen mit Anilin 2.4-Dioxy-3-phenyl-chinolin (Syst. Nr. 3141); reagiert analog mit o-Toluidin und α-Naphthylamin (BAUMGARTEN, KÄRGEL, *B.* 60, 837). Beim Erhitzen mit Methylanilin entsteht 1-Methyl-2.4-dioxo-3-phenyl-tetrahydrochinolin (Syst. Nr. 3225) (BAU., K.).

Diamid, Phenylmalonamid $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf Phenylmalonsäure-dimethylester in Alkohol (DOX, YODER, *Am. Soc.* 44, 1566). — Krystalle (aus Alkohol). F: 233°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

Äthylester-nitril, Phenylcyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 854; E I 378). *B.* Durch Kondensation von Phenylacetonitril mit Diäthylcarbonat in

Gegenwart von Natriumamid in Äther (NELSON, CRETCHER, *Am. Soc.* 50, 2760). — Kp_{19}: 165°; Kp_7: 145° (N., C.); Kp_5: 142—143° (SOUTHER, *Am. Soc.* 46, 1303); Kp_1: 125—126° (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 2237). D_4^{20}: 1,091 (N., C.). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung in wasserhaltigem Alkohol entsteht Phenylmalonsäure-diäthylester (N., C.). Liefert beim Erhitzen mit Methylenjodid und Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad α.α'-Diphenyl-glutarsäure-dinitril (S. 669) (S.). Verhalten bei der Nitrierung: FL., H.

Phenylmalonsäure-dinitril $C_9H_6N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CN)_2$ (H 854). *B.* Neben N.N-Dimethylphenacetamidin bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Dimethylcyanamid in Äther (VUYLSTEKE, *Bl. Acad. Belg.* [5] 12, 539; *C.* 1927 I, 888). — F: 71° (V.), 70—71° (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 2237). Sehr schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in Alkalien, durch Säuren fällbar (V.). — Verhalten bei der Nitrierung: FL., H., *Soc.* 1928, 2239.

Verbindung mit N.N-Dimethyl-phenacetamidin $C_{10}H_{14}N_2 + C_9H_6N_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 120—121° (VUYLSTEKE, *Bl. Acad. Belg.* [5] 12, 539; *C.* 1927 I, 888). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Phenylmalonsäuredinitril, beim Kochen mit Natronlauge Phenylacetamid und Dimethylamin.

Phenylchlormalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{15}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenylmalonsäure-diäthylester und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 1613). — Leicht bewegliches Öl. $Kp_{1,5-2}$: 143—144°. — Verhalten bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) und Acetanhydrid: FL., H.

Phenylbrommalonsäure-dimethylester $C_{11}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylmalonsäure-dimethylester und Brom in Chloroform bei Gegenwart von wenig Jod (CAROTHERS, *Am. Soc.* 48, 3196). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 45,5—46,5°. Kp_8: 170° bis 174°. — Reagiert in der Kälte nur langsam mit Silbernitrat in Acetonitril und (unter geringer Zersetzung) mit Kaliumrhodanid in Aceton. Beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung entsteht O-Methyl-dl-mandelsäure-methylester (Syst. Nr. 1071).

Phenylbrommalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{15}O_4Br = C_6H_5 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 855; E I 378). $Kp_{0,5}$: 141—142° (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* 97 [1910], 135); Kp_2: 135—136° (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* 1928, 483), 156—157° (FL., H., *Soc.* 1928, 1613)[1]. — Reagiert bei Zimmertemperatur nicht mit Kaliumjodid-Lösung oder Ammoniak (FL., H., *Soc.* 1928, 483). Verhalten bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52): FL., H., *Soc.* 1928, 1613. Über Einw. von Anilin bei 95° vgl. FL., H., *Soc.* 1928, 483.

[4-Nitro-phenyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyanessigester und 4-Chlor-1-nitro-benzol in siedender Natriumäthylat-Lösung (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1927, 48). — Braunes Öl. — Gibt bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure 4-Nitro-benzoesäure (F., F., *Soc.* 1928, 1080). Bei der Einw. von Chromtrioxyd in siedendem Eisessig, von Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad oder von 20%iger Salpetersäure bei 100° erfolgt Dehydrierung zu α.α'-Bis-[4-nitro-phenyl]-α.α'-dicyan-bernsteinsäurediäthylester, der auch beim Erhitzen des Silbersalzes mit äther. Jodlösung entsteht (F., F., *Soc.* 1927, 49; 1928, 1080). Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 4-Nitro-phenylacetonitril, beim Kochen mit konz. Salzsäure 4-Nitro-phenylessigsäure (F., F., *Soc.* 1927, 48). — $NaC_{11}H_9O_4N_2$ (F., F., *Soc.* 1927, 48).

[2.4-Dinitro-phenyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_9O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyanessigsäure-äthylester und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in siedender Natriumäthylat-Lösung (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1927, 47). — Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 66°. Löst sich in Alkohol mit roter, in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit Chromtrioxyd in Eisessig, mit konz. Salpetersäure oder mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad 2.4-Dinitro-phenylglyoxylsäure-äthylester (F., F., *Soc.* 1927, 49; 1928, 1080). Das Natriumsalz gibt beim Kochen mit einer äther. Lösung von überschüssigem Brom [2.4-Dinitro-phenyl]-bromcyanessigsäure-äthylester; reagiert analog mit Chlor (F., F., *Soc.* 1927, 49). Bei 2—3-stdg. Kochen von 2.4-Dinitro-phenylcyanessigsäure-äthylester mit verd. Salzsäure entsteht 2.4-Dinitro-phenylacetonitril, bei Anwendung von konz. Salzsäure 2.4-Dinitro-phenylessigsäure (F., F., *Soc.* 1927, 48). Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-cyanessigsäure-äthylester (S. 630) (F., F., *Soc.* 1927, 48). Das Silbersalz liefert beim Kochen mit Alkohol, mit alkoh. Jodlösung oder bei der Kondensation mit [2.4-Dinitrophenyl]-chlorcyanessigsäure-äthylester in siedendem Alkohol α.α'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-α.α'-dicyan-bernsteinsäure-diäthylester (S. 733) (F., F., *Soc.* 1928, 1079). — $NaC_{11}H_8O_6N_3$. Rotes, explosives Pulver (F., F., *Soc.* 1927, 48). — Silbersalz. Rot (F., F., *Soc.* 1927, 48).

[1]) Aus den Siedepunkten in H 855 schätzt man Kp_2: 145°; $Kp_{0,5}$: 123° (BEILSTEIN-Redaktion).

[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-malonsäure-dimethylester $C_{11}H_9O_8N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und Natrium-malonsäure-dimethylester (BORSCHE, TRAUTNER, *A.* 447, 12). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 70,5—71,5°.

[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-malonsäure-diäthylester $C_{13}H_{13}O_8N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (E I 378). Liefert beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol [4.6-Dinitro-3-hydrazino-phenyl]-malonsäure-diäthylester (Syst. Nr. 2080) (BORSCHE, *B.* 54, 678).

[2.4 - Dinitro - phenyl] - chlormalonsäure - äthylester - amid $C_{11}H_{10}O_7N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CCl(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [2.4-Dinitro-phenyl]-chlorcyanessigsäure-äthylester beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80° (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1928, 1078). — Blättchen (aus Alkohol). F: 121°. — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine purpurrote Färbung.

[2.4 - Dinitro - phenyl] - chlorcyanessigsäure - äthylester $C_{11}H_8O_6N_3Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CCl(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1928, 1078. — *B.* Durch Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung von [2.4-Dinitro-phenyl]-cyanessigsäure-äthylester (F., F., *Soc.* 1927, 50). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101° (F., F., *Soc.* 1927, 50). — Gibt beim Erwärmen einer äther. Lösung mit 0,5 n-Natronlauge auf 40—50°, Ansäuern mit Schwefelsäure und Kochen des Reaktionsprodukts mit Chromtrioxyd in Eisessig 2.4-Dinitro-phenylglyoxylsäure-äthylester (Syst. Nr. 1289) (F., F., *Soc.* 1928, 1079). Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° [2.4-Dinitro-phenyl]-chloracetamid (S. 315) (F., F., *Soc.* 1928, 1079).

[x - Chlor - x - dinitro - phenyl] - malonsäure - dimethylester $C_{11}H_9O_8N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 36-stdg. Erhitzen von 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol mit Natrium-malonsäuredimethylester in Äther, neben [3.5-Dichlor-2.4-dinitro-phenyl]-malonsäuredimethylester (s. u.) (BORSCHE, TRAUTNER, *A.* 447, 11). — Bräunliche Prismen (aus Alkohol). F: 105°.

[3.5 - Dichlor - 2.4 - dinitro - phenyl] - malonsäure - dimethylester $C_{11}H_8O_8N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (BORSCHE, TRAUTNER, *A.* 447, 11). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 3.5-Dichlor-2.4-dinitro-phenylessigsäure (S. 315).

[2.4-Dinitro-phenyl]-brommalonsäure-äthylester-amid $C_{11}H_{10}O_7N_3Br = {}^{2.4}(O_2N)_2C_6H_3\cdot CBr(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [2.4-Dinitro-phenyl]-bromcyanessigsäure-äthylester beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80° (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1927, 50; 1928, 1079). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°.

[2.4-Dinitro-phenyl]-bromcyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_8O_6N_3Br = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CBr(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1928, 1078. — *B.* Aus dem Natriumsalz des [2.4-Dinitro-phenyl]-cyanessigsäure-äthylesters und überschüssigem Brom in siedendem Äther (F., F., *Soc.* 1927, 49). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (F., F., *Soc.* 1927, 49). — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 80° sowie beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig [2.4-Dinitro-phenyl]-brommalonsäure-äthylester-amid (s. o.) (F., F., *Soc.* 1927, 50; 1928, 1078); beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° erhält man [2.4-Dinitro-phenyl]-bromacetamid (S. 315) (F., F., *Soc.* 1928, 1079).

[2.4.6 - Trinitro - phenyl] - malonsäure - äthylester - nitril, Pikrylcyanessigsäure - äthylester $C_{11}H_8O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyanessigsäureäthylester und Pikrylchlorid in siedender Natriumäthylat-Lösung (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1927, 48). — Blaßrosa Nadeln (aus Alkohol-Ligroin). F: 95°. Löslich in Wasser mit roter, in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe. — Gibt beim Behandeln mit Chlor in Natronlauge Pikryl-chlorcyanessigsäure-äthylester (s. u.) (F., F., *Soc.* 1928, 1080).

Pikryl - chlorcyanessigsäure - äthylester $C_{11}H_7O_8N_4Cl = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CCl(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Pikrylcyanessigsäure-äthylester mit Chlor in Natronlauge (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* 1928, 1080). — Blättchen (aus Alkohol). F: 118°.

2. ***2-Carboxy-phenylessigsäure, Homophthalsäure*** $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel (H 857; E I 379). Für die von Homophthalsäure abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht. — *B.* Beim Kochen von Hydrindon-(1) mit verd. Chromschwefelsäure (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* 123, 1497). Durch Erwärmen von [2-Carboxy-phenyl]-malonsäure-diäthylester (S. 713) mit 2n-Natronlauge (HURTLEY, *Soc.* 1929, 1871). — *Darst.* Man erhitzt gleiche Mengen Homophthalsäure-2-nitril und 50%ige Schwefelsäure 10—12 Stdn. auf dem Wasserbad (PRICE, *Org. Synth.* 22 [1942], 61). Abtrennung aus Gemischen mit Phthalsäure durch Überführung in das Kupfersalz: POOLE, *Soc.* 1928, 1378. — F: 179—180° (WINDAUS, HÜCKEL, REVEREY, *B.* 56, 93). Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig Homophthalsäure zeigen bei Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten

(TIEDE, RAGOSS, *B.* **56**, 659). — Homophthalsäure liefert bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinmohr in Eisessig ein Gemisch von cis- und trans-Hexahydrohomophthalsäure (S. 527) (W., H., R.). Gibt beim Aufbewahren mit Salpetersäure (D: 1,5) bei Zimmertemperatur 5-Nitro-homophthalsäure (s. u.) (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **123**, 1497). Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* **40**, 861) oder mit 2,2 Mol Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 140—150° 3-Chlor-isocumarin (Syst. Nr. 2464) (DAVIES, POOLE, *Soc.* **1928**, 1618); bei 8-stdg. Erhitzen mit 4 Mol Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 140—150° entsteht 3.3.4.4-Tetrachlor-3.4-dihydro-isocumarin (Syst. Nr. 2463) (D., P.). Liefert beim Erhitzen mit β-Phenäthylamin auf 180° N-β-Phenäthyl-homophthalimid (Syst. Nr. 3221) (HAWORTH, PERKIN, PINK, *Soc.* **127**, 1715). Reagiert analog mit Homopiperonylamin (H., PE., PI.).

Kupfersalz $CuC_9H_6O_4$. Grünlichblaue, mikroskopische Krystalle. Löst sich in Wasser bei 25° zu < 0,02%, bei 100° zu < 0,01% (POOLE, *Soc.* **1928**, 1378). — cis-Homophthalato-diäthylendiaminkobalt(III)-Salze $\left[C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO_2\\CO_2\end{smallmatrix}>Co\,en_2\right]X$. *B.* Das Bromid entsteht aus dem entsprechenden Carbonato-Salz (E II 4, 686) und Homophthalsäure in Wasser (DUFF, *Soc.* **119**, 1986). — Rhodanid $[C_{13}H_{22}O_4N_4Co]CNS + H_2O$. Purpurfarbene Tafeln (aus Wasser) (D.). — Saures Homophthalat $[C_{13}H_{22}O_4N_4Co]C_9H_7O_4$. Rosa Nadeln. Löslich in Wasser (D.).

2-Carboxy-phenylessigsäure-äthylester, Homophthalsäure-2-äthylester $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 858). *B.* Durch Kochen von 2-Brom-benzoesäure und Aceton-dicarbonsäure-diäthylester oder besser Acetessigester mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung in Gegenwart von Kupferbronze (HURTLEY, *Soc.* **1929**, 1872).

Homophthalsäure-diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 858; E I 379). *B.* Beim Kochen von ω-Brom-o-toluylsäure-äthylester mit Kaliumcyanid in Alkohol, Sättigen mit Chlorwasserstoff und weiteren Kochen (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2208). — Kp_{33}: 176°; Kp: 293° (unter geringer Zersetzung).

2-Carboxy-phenylacetamid, Homophthalsäure-2-amid $C_9H_9O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 859). *B.* Durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf eine Lösung von 2-Carboxy-phenylacetonitril in 1n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (HAWORTH, PINK, *Soc.* **127**, 1370). Bei 3-tägiger Einw. von verd. Kalilauge auf Homophthalimid (GABRIEL, POSNER, *B.* **27** [1894], 2504). — F: 186° (H., PI.). — Gibt beim Erhitzen auf 200° Homophthalimid (H., PI.).

2-Carboxy-phenylacetonitril, Homophthalsäure-2-nitril, 2-Carboxy-benzylcyanid $C_9H_7O_2N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$ (H 859). *B.* Beim Behandeln von 3-Chlor-isocumarin mit trocknem Ammoniak in Benzol an der Luft (DAVIES, POOLE, *Soc.* **1928**, 1619). Aus 2-Oximino-hydrindon-(1) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Äther (HAWORTH, PINK, *Soc.* **127**, 1369) oder durch Erwärmen mit Benzolsulfochlorid in 8%iger Natronlauge auf 80° (EDWARDS, *Soc.* **1926**, 817). — *Darst.* Durch Erhitzen von Phthalid und Kaliumcyanid auf 180—190° (vgl. H 859): PRICE, ROGERS, *Org. Synth.* **22** [1942], 30. — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 126° (Zers.) (D., Poo.; H., PI.; E.). Liefert bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in 1n-Natronlauge bei Zimmertemperatur Homophthalsäure-2-amid (H., PI., *Soc.* **127**, 1370).

4-Nitro-2-carboxy-phenylessigsäure, 5-Nitro-homophthalsäure $C_9H_7O_6N$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Beim Aufbewahren von Homophthalsäure mit Salpetersäure (D: 1,5) bei Zimmertemperatur (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **123**, 1497). Beim Erhitzen von 6-Nitro-hydrindon-(1) oder 6-Nitro-1.2-dioxo-hydrinden mit Chromschwefelsäure (I., P.). — Nadeln (aus Wasser). F: 220° (Zers.). — Geht beim Kochen mit Kaliumpermanganat in 2n-Sodalösung in 4-Nitro-phthalsäure über.

[Formel: $O_2N\cdot$ Benzolring $\cdot CO_2H$, $\cdot CH_2\cdot CO_2H$]

Dimethylester $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-homophthalsäure mit Phosphorpentachlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methanol (INGOLD, PIGGOTT, *Soc.* **123**, 1499). — Tafeln (aus Äther). F: 92,5°.

3. ***4-Carboxy-phenylessigsäure, Homoterephthalsäure*** $C_9H_8O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Dinitril, 4-Cyan-benzylcyanid $C_9H_6N_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$ (H 861). Liefert mit Benzaldehyd in Gegenwart von wenig Piperidin bei 100—110° 4.α-Dicyan-stilben (S. 676) (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] **121**, 91).

4. ***3-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3-Methyl-phthalsäure*** $C_9H_8O_4$, Formel I (H 862; E I 380). *B.* Bei der Oxydation von Shikizarin (5-Methyl-chinizarin; E II

[1]) Nicht identisch mit der H 860 als 4 oder 5-Nitro-homophthalsäure beschriebenen Verbindung.

8, 508) mit Kaliumpermanganat in Aceton (MAJIMA, KURODA, *Acta phytoch.* 1, 63; *C.* 1922 III, 677). — F: 152°. Schwer löslich in Wasser.

5. ***4-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 4-Methyl-phthalsäure*** $C_9H_8O_4$, Formel II (H 862). Nadeln oder Prismen. F: 150,5° (MORGAN, COULSON, *Soc.* **1929**, 2557).

Dinitril, 3.4-Dicyan-toluol $C_9H_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(CN)_2$ (H 863). Zur Bildung aus diazotiertem 2-Amino-4-methyl-benzonitril vgl. MORGAN, COULSON, *Soc.* **1929**, 2557.

I. CH_3; $\cdot CO_2H$; $\cdot CO_2H$ II. $CH_3\cdot$; $\cdot CO_2H$; $\cdot CO_2H$ III. CO_2H; $\cdot CH_3$; CO_2H

6. ***2-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.4), Methyl-terephthalsäure*** $C_9H_8O_4$, Formel III (H 863). *B.* Neben 2-Methyl-4-isopropyl-benzoesäure beim Kochen von 2-Methyl-4-isopropyl-benzaldehyd mit verd. Salpetersäure (CHUIT, BOLLE, *Bl.* [4] **35**, 204, 205).

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. D_4^{20}: 1,1156; n_α^{20}: 1,5095; $n_{587,56}^{20}$: 1,5143; n_β^{20}: 1,5264 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 18).

3. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. ***1-Phenyl-äthan-dicarbonsäure-(1.2), Phenylbernsteinsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Inaktive Form (H 865; E I 381). *B.* Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Natrium-cyanacetat in alkal. Lösung, Behandlung der neutralisierten Lösung des Natriumsalzes der α-Cyan-zimtsäure (S. 639) mit 1,4 Mol Kaliumcyanid und 1 Mol Phenol in Wasser und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit starker Salzsäure (LAPWORTH, McRAE, *Soc.* **121**, 1704, 1706). In geringer Menge beim Kochen von Zimtsäure-äthylester mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und Verseifen des entstandenen Esters mit Barytwasser (HIGGINBOTHAM, LAPWORTH, *Soc.* **121**, 53). Beim Kochen von β-Phenyl-α.β-dicyan-propionsäure-äthylester (S. 714) mit konz. Salzsäure (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* **127**, 563) oder von 2-Phenyl-1.1.2-tricyan-äthan (S. 714) mit 20%iger Salzsäure (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* **50**, 2836). Bei der Oxydation von 2-Phenyl-1-cyan-cyclohexen-(4)-ol-(4)-on-(6) (Syst. Nr. 1319) mit Permanganat in Sodalösung (KOHLER, ALLEN, *Am. Soc.* **45**, 1988). — F: 167° (L., McR.), 166,5—167° (BOYD, CLIFFORD, PROBERT, *Soc.* **117**, 1385). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1082,4 kcal/Mol (HARTMAN, zit. in *Landolt-Börnst.* E I, 874). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° Hydrindon-(1)-carbonsäure-(3) (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **125**, 2190). Liefert beim Erhitzen mit Resorcin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 135° bis 145° Resorcin-phenylsuccinein (Syst. Nr. 2835) (LAPWORTH, McRAE, *Soc.* **121**, 2722). — Wird vom Hund nach subcutaner Injektion zum größten Teil unverändert im Harn ausgeschieden (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 912).

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 866; E I 381). F: 58° KOHLER, ALLEN, *Am. Soc.* **45**, 1988).

2. ***2-Phenyl-äthan-dicarbonsäure-(1.1), β-Phenyl-isobernsteinsäure, Benzylmalonsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 868; E I 381). F: 120° (Zers.) (VOGEL, *Soc.* **1928**, 1019). — Kinetik der Kohlendioxyd-Abspaltung in wäßr. Lösung bei 76—110°: BERNOULLI, JAKUBOWICZ, *Helv.* 4, 1025; J., *Z. anorg. Ch.* **121**, 117. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bilden sich unter Gasentwicklung geringe Mengen dunkler Zersetzungsprodukte (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **125**, 2190). Gibt mit Formaldehyd und Ammoniak in kalter wäßriger Lösung je nach den Mengenverhältnissen Aminomethyl-benzylmalonsäure (Syst. Nr. 1908) oder Imino-bis-[methyl-benzyl-malonsäure] $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2]_2NH$ (MANNICH, GANZ, *B.* **55**, 3499). Bei der Umsetzung mit Formaldehyd und Methylamin erhält man [Methylaminomethyl]-benzyl-malonsäure; analog verlaufen die Reaktionen mit Formaldehyd und Dimethylamin, Allylamin oder Piperidin (M., G., *B.* **55**, 3495—3498). Benzylmalonsäure gibt mit Benzaldehyd und alkoh. Ammoniak anfangs auf dem Wasserbad, später bei 145°, β-Amino-β-phenyl-α-benzyl-propionsäure, eine als β-Phenyl-β-benzyliden-propionsäure angesehene Säure (F: 160—161°) (S. 489), ein als 1-Amino-1.3-diphenyl-propan angesehenes Öl und geringe Mengen Hydrozimtsäure; beim Erhitzen mit Hydrobenzamid in Alkohol auf 100—125° bildet sich β-Amino-β-phenyl-α-benzyl-propionsäure in besserer Ausbeute (RODIONOW, POSTOWSKAJA, *Am. Soc.* **51**, 842, 846). Die Reaktion mit Piperonal und Ammoniak verläuft analog der Einw. von Benzaldehyd und Ammoniak (R., P.). Benzylmalonsäure reagiert mit 2 Mol Benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung bei 0° unter Bildung von N.N'-Diphenyl-C-benzyl-formazan (Syst. Nr. 2092) (WALKER, *Soc.* **123**, 2778). Bei längerer

Einw. von 1,5 Mol salpetriger Säure auf ca. 1 Mol Benzoldiazoniumsalz-Lösung in wäßriger essigsaurer Lösung bildet sich Benzolazo-benzyl-formaldoxim (Syst. Nr. 2092) (W., *Soc.* **127**, 1860). — Uranylsalz $UO_2C_{10}H_8O_4$. Hellgelb, amorph. Färbt sich bei 140° dunkler; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Bildung eines grünschwarzen Oxyds (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 242, 269). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Benzylmalonsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 869). *B.* Durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf Benzylmalonsäure (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2127). Neben wenig 2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetramethylester durch Reduktion von Benzylidenmalonsäure-dimethylester mit amalgamiertem Aluminium und Wasser in Äther (BACHÉR, *B.* **61**, 545). — Kp_{13}: 170—180° (BACHÉR). — Gibt bei Einw. der 10-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,49) bei —15° bis —10° 2-, 3- und 4-Nitro-benzylmalonsäure-dimethylester im Verhältnis 3:1:8,5 (nachgewiesen durch Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren) (BAKER, E., *Soc.* **1927**, 2129).

Benzylmalonsäure-monoäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 869). Das Kaliumsalz liefert beim Erwärmen mit wasserfreiem Hydrazin und absol. Alkohol auf dem Wasserbad das Kaliumsalz des Benzylmalonsäure-monohydrazids (s. u.) (CURTIUS, SIEBER, *B.* **55**, 1548). Reagiert mit Formaldehyd in Gegenwart von Diäthylamin in kalter wäßriger Lösung unter Bildung von α-Benzyl-acrylsäure-äthylester (MANNICH, RITSERT, *B.* **57**, 1117).

Benzylmalonsäure-diäthylester, Benzylmalonester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 869; E I 381). Zur Darstellung aus Natriummalonester und Benzylchlorid (H 869; E I 381) vgl. MARVEL, *Org. Synth.* **21** [1941], 99. — Kp_{14}: 163° (VOGEL, *Soc.* **1928**, 1019). $D_4^{19,7}$: 1,0761; D_4^{20}: 1,0750; $D_4^{61,2}$: 1,0433; D_4^{85}: 1,0231 (V., *Soc.* **1928**, 1019, 2031). Oberflächenspannung bei 20,5°: 35,54, bei 61,2°: 31,39, bei 83,5°: 29,18 dyn/cm (V., *Soc.* **1928**, 2031). n_D^{20}: 1,4872 (V., *Soc.* **1928**, 1019). — Bei der Einw. von Chlordimethyläther auf die Natriumverbindung in Äther entsteht Methoxymethyl-benzylmalonsäure-diäthylester (Syst. Nr. 1143) (SIMONSEN, *Soc.* **117**, 565). Die Natriumverbindung liefert bei der Einw. von Phenacylbromid in Alkohol 5-Oxo-2-phenyl-4-benzyl-4.5-dihydro-furan-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. Nr. 2619) (RÂY, RÂY, *Soc.* **127**, 2723). Benzylmalonsäure-diäthylester gibt beim Erhitzen mit Anilin 2.4-Dioxy-3-benzyl-chinolin (Syst. Nr. 3141) (BAUMGARTEN, KÄRGEL, *B.* **60**, 839). Liefert mit Diazoessigsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumäthylat bei 0° 4-Oxy-3-benzyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 3690) (BERTHO, NÜSSEL, *A.* **457**, 290).

Benzylmalonsäure-monoamid $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Benzylcyanessigsäure mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 2334). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 141° unter Bildung von Hydrozimtsäure-amid.

Benzylmalonsäure-mononitril, Benzylcyanessigsäure, β-Phenyl-α-cyan-propionsäure $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$ (H 869; E I 382). *B.* Durch Reduktion von α-Cyan-zimtsäure mit Natriumamalgam in Wasser bei 0° (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* **125**, 2334). — Krystalle (aus Benzol). F: 101—102° (B., L.). — Liefert beim Erhitzen für sich oder besser in Gegenwart von Kupferpulver β-Phenyl-propionitril (S. **341**) (B., L.). Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure Benzylmalonsäure-monoamid (B., L.). Gibt mit Brom in Benzol α-Brom-β-phenyl-propionitril (S. **343**) (B., L.). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat in Wasser bei 0° das Phenylhydrazon des Phenylbrenztraubensäure-nitrils; reagiert analog mit p-Toluoldiazoniumsulfat und mit 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz (WALKER, *Soc.* **125**, 1623).

Benzylmalonsäure-äthylester-nitril, Benzylcyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 870). Bei der Bildung aus Benzylchlorid und Natriumcyanessigester (vgl. H 869 bei Benzylcyanessigsäure) läßt sich die Ausbeute durch Anwendung von 3 Mol Benzylchlorid auf 60% der Theorie erhöhen (WALKER, *Soc.* **125**, 1623; vgl. a. RUPE, HECKENDORN, *Helv.* **9**, 985). — Kp_{11}: 150—160° (R., H.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Alkohol, Essigester und Wasser α-Formyl-hydrozimtsäureäthylester (Syst. Nr. 1291) und sehr geringe Mengen einer Base, deren Oxalat bei 210° schmilzt (R., H.). Gibt mit Isoamylnitrit und Kaliumäthylat in absol. Äther bei 0° α-Oximino-β-phenyl-propionsäurenitril (Syst. Nr. 1290) (W.).

Benzylmalonsäure-amid-nitril, Benzylcyanacetamid, β-Phenyl-α-cyan-propionamid $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 870). *B.* Bei längerem Aufbewahren von Cyanacetamid und Benzaldehyd in wäßr. Alkohol bei 38—40°, neben 2.6-Dioxy-4-phenyl-3.5-dicyan-pyridin (Syst. Nr. 3364) (DAY, THORPE, *Soc.* **117**, 1472). — F: 129—130°.

Benzylmalonsäure-monohydrazid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzylmalonsäure-monoäthylester beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit wasserfreiem Hydrazin und absol. Alkohol auf dem Wasserbad (CURTIUS, SIEBER, *B.* **55**, 1548). — Prismen

(aus Alkohol). F: 163°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Äther. — $KC_{10}H_{11}O_3N_2$. Hygroskopische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

Benzylmalonsäure-mono-benzylidenhydrazid $C_{17}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylmalonsäure-monohydrazid und Benzaldehyd in verd. Alkohol (CURTIUS, SIEBER, *B.* **55**, 1549). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 152° (Zers.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Benzylmalonsäure-monoazid, Benzylmalonazidsäure $C_{10}H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Durch Behandlung von Benzylmalonsäure-monohydrazid mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur (CURTIUS, SIEBER, *B.* **55**, 1549). — Schweres, gelbliches Öl. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. — Explodiert zuweilen beim Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln (C., S., *B.* **55**, 1546). Beim Erwärmen der äther. Lösung auf dem Wasserbad bilden sich 2.5-Dioxo-4-benzyl-oxazolidin (Syst. Nr. 4298) und ein Öl, das beim Kochen mit absol. Alkohol 3.6-Dioxo-2.5-dibenzyl-piperazin (Syst. Nr. 3595) ergibt (C., S., *B.* **55**, 1550). Beim Kochen mit Alkohol und Äther erhält man α-Carbäthoxy-amino-hydrozimtsäure (Syst. Nr. 1905) und wenig 3.6-Dioxo-2.5-dibenzyl-piperazin (C., S., *B.* **55**, 1553). Gibt beim Kochen mit Chloroform, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Alkohol und nachfolgenden Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 125° α-Amino-hydrozimtsäure-hydrochlorid (C., S., *B.* **55**, 1552).

3-Chlor-benzylmalonsäure $C_{10}H_9O_4Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Hydrolyse des Diäthylesters mit alkoh. Natronlauge (KENNER, WITHAM, *Soc.* **119**, 1460). — Tafeln (aus Benzol). F: 98—99°. — Geht beim Schmelzen in 3-Chlor-hydrozimtsäure über.

Diäthylester $C_{14}H_{17}O_4Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation von 3-Chlor-benzylchlorid mit Natriummalonester (KENNER, WITHAM, *Soc.* **119**, 1460). — Kp_{40}: 213—214°.

Benzylchlormalonsäure-diamid $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CCl(CO \cdot NH_2)_2$ (H 870). *B.* Beim Leiten von Chlor in eine Lösung von Benzylmalonsäure-diamid in Eisessig (DOX, HOUSTON, *Am. Soc.* **46**, 1279). — Prismen. F: 183—185° (vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hauptwerk). Schmeckt stark bitter.

2-Nitro-benzylmalonsäure $C_{10}H_9O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 871). Zur Bildung durch Verseifen des Diäthylesters vgl. JAENISCH, *B.* **56**, 2448. — Gibt beim Erhitzen auf 170° 2-Nitro-hydrozimtsäure (S. 346). Liefert beim Bromieren in Äther, am besten im Sonnenlicht, α-Brom-2-nitro-benzylmalonsäure (S. 622).

Dimethylester $C_{12}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von 2-Nitro-benzylchlorid auf Malonsäure-dimethylester in Natriummethylat-Losung (LEUCHS, v. KATINSZKY, *B.* **55**, 721). Aus 2-Nitro-benzylmalonsäure über das Silbersalz (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2127). Bildung durch Nitrierung von Benzylmalonsäure-dimethylester s. S. 620. — Blaßgelbes, viscoses Öl. Erstarrt nicht bis —10° (B., E.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin (L., v. K.). Gibt bei Einw. von Zinkstaub und halbgesättigter alkoholischer Salzsäure bei 0—10° 2-Oxo-tetrahydrochinolin-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. Nr. 3366) (L., v. K.).

Diäthylester $C_{14}H_{17}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 871). Kp_{12-13}: 210—215° (JAENISCH, *B.* **56**, 2448).

3-Nitro-benzylmalonsäure $C_{10}H_9O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 871). *B.* Durch Kochen von Natriummalonester mit 3-Nitro-benzylchlorid in Alkohol und Verseifung des (neben 3.3′-Dinitro-dibenzylmalonester erhaltenen) Diäthylesters mit warmer 30%iger Kalilauge (GULLAND, Mitarb., *Soc.* **1929**, 1670); entsteht aus dem analog erhaltenen Dimethylester (s. u.) beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak und Erhitzen des entstandenen Diamids mit 10%iger Natronlauge auf 100° (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2127). — Prismen (aus Wasser). F: 164° (Zers.) (B., E.), 171° (Zers.) (G., Mitarb.). — Liefert beim Erhitzen auf 180° 3-Nitro-hydrozimtsäure (G., Mitarb.).

Dimethylester $C_{12}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben 3.3′-Dinitro-dibenzylmalonsäure-dimethylester beim Kochen von Natrium-malonsäure-dimethylester mit 3-Nitro-benzylchlorid in Methanol (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2127). Aus 3-Nitro-benzylmalonsäure über das Silbersalz (B., E., *Soc.* **1927**, 2128). Bildung durch Nitrierung von Benzylmalonsäure-dimethylester s. S. 620. — Blaßgelbes, viscoses Öl. Erstarrt nicht bis —10°.

Diamid $C_{10}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf 3-Nitro-benzylmalonsäure-dimethylester (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2127). — Krystalle (aus Wasser). F: 203°.

4-Nitro-benzylmalonsäure-dimethylester $C_{12}H_{13}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Natrium-malonsäure-dimethylester mit 4-Nitro-benzylchlorid in Methanol (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2128). Bildung durch Nitrierung von Benzylmalonsäure-dimethylester s. S. 620. — Krystalle (aus Methanol). F: 82,5—83,5°.

α-Brom-2-nitro-benzylmalonsäure, [2-Nitro-benzyl]-brommalonsäure $C_{10}H_8O_6NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Durch Bromierung von [2-Nitro-benzyl]-malonsäure in Äther, am besten im Sonnenlicht (JAENISCH, *B.* **56**, 2450). — Prismen (aus Wasser). F: 143° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt α-Brom-2-nitro-hydrozimtsäure.

3. ***β-[2-Carboxy-phenyl]-propionsäure, Hydrozimtsäure-carbonsäure-(2)***, Hydrozimt-o-carbonsäure $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 872; E I 382). *B.* Bei der Oxydation von inaktivem ac. Tetrahydro-β-naphthol (E II 6, 543) mit siedender verdünnter Salpetersäure (1:2) oder besser mit Natriumhypobromit-Lösung (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 145). Bei der Oxydation von in Alkohol gelöstem trans-1.2-Dioxy-tetralin (E II 6, 927) mit Permanganat in verdünnter wäßriger Lösung bei 6° (STRAUS, ROHRBACHER, *B.* **54**, 66). Beim Kochen von 2-Nitro-1-oximino-tetralin mit 25%iger Schwefelsäure (STRAUS, EKHARD, *A.* **444**, 158). Durch Oxydation von 2-Formyl-hydrozimtaldehyd mit Permanganat in Sodalösung (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* **56**, 2140). Durch Verseifung von 2-Cyan-hydrozimtsäure mit 10%iger Natronlauge unter Zusatz von etwas 30%igem Wasserstoffperoxyd (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1971). — F: 167° (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2576). — Liefert bei der Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von Platinmohr cis-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-[β-propionsäure]-(2) (S. 532) (WINDAUS, HÜCKEL, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1920**, 184; *C.* **1921** III, 163; W., H., REVEREY, *B.* **56**, 95).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Säure mit alkoh. Salzsäure (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2576). — Kp_{14}: 182—183° (T.). — Liefert beim Erhitzen mit Natrium in Toluol oder Xylol Hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 1296) (DIECKMANN, *B.* **55**, 2489; T.).

β-[2-Cyan-phenyl]-propionsäure, 2-Cyan-hydrozimtsäure $C_{10}H_9O_2N = NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von niedrigschmelzender 2-Cyan-zimtsäure (S. 642) an Bleikathoden in Sodalösung (EDWARDS, *Soc.* **1926**, 816). Durch Umsetzung von diazotierter 2-Amino-hydrozimtsäure mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (MAYER, Mitarb., *B.* **61**, 1971). — Prismen (aus Wasser); F: 127° (E.). Nadeln (aus Wasser); F: 136° (M., Mitarb.).

β-[2-Carboxy-phenyl]-propylnitrolsäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(NO_2):N\cdot OH$. *B.* Aus 2-Nitro-tetralon-(1) beim Aufbewahren oder beim Lösen in siedendem Methanol (STRAUS, EKHARD, *A.* **444**, 153, 164). — Nadeln (aus Methanol). Zersetzt sich bei 104—106°. Löslich in Sodalösung und Alkalilaugen mit gelber Farbe.

α.β-Dibrom-β-[2-carboxy-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-carbonsäure-(2) $C_{10}H_8O_4Br_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$ (H 873). Vgl. dazu BECKMANN, LIESCHE, *B.* **56**, 7.

3.4.6 (oder 3.5.6)-Trinitro-hydrozimtsäure-carbonsäure-(2) (?) $C_{10}H_7O_{10}N_3 = HO_2C\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge bei der Oxydation von 5.6.8-Trinitro-tetralin (E II 5, 390) mit Permanganat in Aceton (SCHROETER, *A.* **426**, 47). — $KC_{10}H_6O_{10}N_3$. Gelbe Krystalle. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech heftig. Unlöslich in Alkohol.

4. ***β-[3-Carboxy-phenyl]-propionsäure, Hydrozimtsäure-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Zimtsäure-carbonsäure-(3) mit Natriumamalgam und Sodalösung (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2581). — Tafeln. F: 177°.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{15}: 184—185° (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2581). — Geht bei 12-stdg. Erhitzen mit Natrium in Toluol und nachfolgender Behandlung der entstandenen Natriumverbindung mit Methyljodid in siedendem absolutem Methanol teilweise in den Dimethylester der β-[3-Carboxy-phenyl]-isobuttersäure über.

5. ***β-[4-Carboxy-phenyl]-propionsäure, Hydrozimtsäure-carbonsäure-(4)*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 873). *B.* Durch Oxydation von 4-Methyl-hydrozimtsäure mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* **462**, 150). Bei der Reduktion von Zimtsäure-carbonsäure-(4) mit Natriumamalgam und Sodalösung (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2581). Durch Erhitzen von 4-Carboxy-benzylmalonsäure auf 240° (T.). — F: 294° (T.).

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Prismen (aus Chloroform). F: 33° (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2582).

β-[4-Cyan-phenyl]-propionsäure, 4-Cyan-hydrozimtsäure $C_{10}H_9O_2N = NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 873). — $NaC_{10}H_8O_2N$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (FICHTER, LAPIN, *Helv.* **12**, 994). Zersetzt sich bei der Elektrolyse in sodaalkalischer Lösung unter Braunfärbung und Bildung geringer Mengen einer organischen Persäure (?).

6. *α-[2-Carboxy-phenyl]-propionsäure, α-Methyl-homophthalsäure* $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 873).

H 873, Z. 3 v. u. statt „verseift durch 2-stdg. Erhitzen" lies „behandelt mit konz. Schwefelsäure und erhitzt das entstandene Imid 2 Stdn."

7. ***o-Phenylendiessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 874; E I 383). Bei der Darstellung des Dinitrils aus o-Xylylenbromid (H 874; E I 383) verwendet man zweckmäßig mehr Wasser, als von MOORE, THORPE (*Soc.* **93**, 175) angegeben wurde (PERKIN, TITLEY, *Soc.* **121**, 1565); man behandelt das Dinitril mit konz. Schwefelsäure und verseift die erhaltenen Amide mit verd. Alkalilauge (CHALLENOR, INGOLD, *Soc.* **123**, 2073; COFFEY, *R.* **42**, 415, 416). — F: 151,5° (korr.) (Co.). — Gibt bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (Co., *R.* **42**, 417) oder in Gegenwart von kolloidem Platin in salzsaurer Lösung bei 40° und 3—4 Atm. Druck (HÜCKEL, FRIEDRICH, *A.* **451**, 146) cis- und trans-Cyclohexan-diessigsäure-(1.2). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und trockenem Brom erhält man ein nicht näher untersuchtes α.α'-Dibrom-o-phenylendiessigsäurechlorid, das beim Kochen mit Alkohol α.α'-Dibrom-o-phenylendiessigsäure-diäthylester, beim Kochen mit Wasser oder Natronlauge α.α'-Dioxy-o-phenylendiessigsäure (Syst. Nr. 1163) und eine amorphe, unlösliche, durch alkal. Permanganat-Lösung oxydierbare Säure der ungefähren Zusammensetzung $(C_{10}H_6O_4)_x$ liefert (CH., I.). Über Versuche zur Darstellung eines Monobromderivats vgl. SCHAD, *B.* **26** [1893], 223; CH., I., *Soc.* **123**, 2074.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (E I 383). *B.* Beim Kochen von o-Xylylendicyanid mit gesättigter alkoholischer Salzsäure (PERKIN, TITLEY, *Soc.* **121**, 1565). — Fast geruchlos. Kp_{10}: 173—174° (P., T.). — Liefert beim Kochen mit Natriumpulver in Benzol oder mit Natriumäthylat-Lösung Hydrindon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. Nr. 1296) (DIECKMANN, *B.* **55**, 2489; P., T., *Soc.* **121**, 1566). Gibt mit Ameisensäure-äthylester bei Gegenwart von Natrium in Äther α.α'-Diformyl-o-phenylendiessigsäure-diäthylester (Syst. Nr. 1356) (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **53**, 599).

Monoamid $C_{10}H_{11}O_3N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben geringeren Mengen des Diamids beim Behandeln von o-Phenylendiessigsäure-dinitril mit konz. Schwefelsäure bei höchstens 60° (COFFEY, *R.* **42**, 415). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 207° bis 208° (korr.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Diamid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ (H 874). Unter den von MOORE, THORPE (*Soc.* **93**, 176) angegebenen Bedingungen erhielt COFFEY (*R.* **42**, 415) überwiegend das Monoamid.

Dinitril, o-Xylylendicyanid $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot CN)_2$ (H 874; E I 383) s. o. bei o-Phenylendiessigsäure.

α.α'-Dibrom-o-phenylendiessigsäure-diäthylester, o-Phenylen-bis-bromessigester $C_{14}H_{16}O_4Br_2 = C_6H_4(CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von o-Phenylendiessigsäure mit Phosphorpentachlorid und trockenem Brom und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (CHALLENOR, INGOLD, *Soc.* **123**, 2074). — Nicht rein erhalten. Rotes Öl, das durch Behandlung mit Tierkohle in alkoh. Lösung farblos wird. Zersetzt sich bei der Destillation unter 10 mm Druck. — Geht beim Behandeln mit konzentrierter wäßriger oder alkoholischer Alkalilauge oder mit Pyridin, Chinolin oder Dimethylanilin in ein amorphes, hochpolymeres Produkt über (CH., I., *Soc.* **123**, 2070, 2074). Umsetzung mit Natriummalonester: CH., I., *Soc.* **123**, 2071, 2076.

α.α'-Dibrom-o-phenylendiessigsäure-dinitril, o-Phenylen-bis-bromacetonitril $C_{10}H_6N_2Br_2 = C_6H_4(CHBr \cdot CN)_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf o-Phenylendiessigsäure-dinitril in Chloroform (CHALLENOR, INGOLD, *Soc.* **123**, 2078). — Orangerotes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. — Geht beim Erhitzen unter Bromwasserstoff-Entwicklung in ein sprödes Harz der Zusammensetzung $(C_{10}H_4N_2)_x$ über. Liefert bei mehrtägiger Einw. von Natriummalonester in Alkohol + Äther bei 0° 4-Cyan-naphthol-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-amid-(1) (Syst. Nr. 1186).

8. ***m-Phenylendiessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 874). *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen des Dinitrils mit konz. Salzsäure auf 120° im Rohr (v. BRAUN, KARPF, v. GARN, *B.* **53**, 103).

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 875). *B.* Durch Kochen des Dinitrils mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2579). — Kp_{15}: 185—187°. — Gibt beim Erwärmen mit fein verteiltem Natrium in Toluol auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid in Methanol den Dimethylester der m-Phenylen-essigsäure-α-propionsäure (S. 632), eine Verbindung $C_{24}H_{24}O_6$ (s. u.) und hochsiedende Produkte.

Verbindung $C_{24}H_{24}O_6$. Ist vielleicht als $C_6H_4 \lessdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \\ C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \end{matrix} \gtrdot C_6H_4$ anzusehen (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2575). Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt. —

B. s. S. 623. — Kp_1: 217—222° (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2580). — Gibt beim Behandeln mit 2—3%iger methylalkoholischer Kalilauge in ca. 40%iger Ausbeute eine lacton- oder säureanhydridartige Verbindung $C_{22}H_{18}O_5$ (amorphes Pulver; F: 345—346°; unlöslich in Sodalösung, löslich in warmer verdünnter Natronlauge).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Veresterung von m-Phenylen-diessigsäure (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **53**, 599). Durch Kochen des Dinitrils mit gesättigter alkoholischer Salzsäure (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2579). — Kp_{12}: 188—189° (T.); Kp_{14}: 196—198° (v. B., N.). — Gibt beim Erwärmen mit fein verteiltem Natrium in Toluol auf dem Wasserbad und Ansäuern mit verd. Salzsäure m-Phenylen-diessigsäure und eine Verbindung $(C_{12}H_{12}O_3)_x$ (s. u.) (T.). Bei der Umsetzung mit Äthylformiat und Natrium in Äther entsteht ein dickflüssiges, auch im Hochvakuum nicht destillierbares Öl (v. B., N.).

Verbindung $(C_{12}H_{12}O_3)_x$. *B.* s. o. — Zähe Masse. Erweicht und schmilzt bei 30—40° und zersetzt sich heftig oberhalb 100° (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2579). — Zersetzt sich unter 0,3 mm Druck unter Bildung einer schellackartigen Masse. Bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge entstehen gelbliche, unlösliche Harze. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid eine purpurrote Färbung, mit Kupferacetat ein tiefgrünes Kupfersalz.

Dinitril, m-Xylylendicyanid $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot CN)_2$ (H 875). Darstellung aus m-Xylylenbromid und Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol: v. BRAUN, KARPF, v. GARN, *B.* **53**, 102; TITLEY, *Soc.* **1926**, 514. — Nadeln. F: 27° (T.), 30° (v. B., K., v. G.). Kp_{20}: 230—231° (T.), 235—240° (v. B., K., v. G.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol 3-Methyl-β-phenäthylamin, geringere Mengen 1.3-Bis-[β-amino-äthyl]-benzol sowie m-Xylol und m-Tolyl-acetonitril (T., *Soc.* **1926**, 509, 515; vgl. v. B., K., v. G.).

4.6-Dinitro-m-phenylendiessigsäure $C_{10}H_8O_8N_2$, Formel I (E I 383). *B.* Durch Kochen des Diäthylesters mit 30%iger Schwefelsäure oder mit konz. Salzsäure und 90%igem Alkohol (DAVIES, HICKOX, *Soc.* **121**, 2650, 2651). — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 195° (Zers.), bei langsamem Erhitzen bei ca. 170°. Löslich in überschüssiger

I. [Benzolring mit O_2N, $CH_2 \cdot CO_2H$, $CH_2 \cdot CO_2H$, NO_2]   II. $OC<^{CH_2}_{NH}$ [Benzolring] $^{CH_2}_{NH}>CO$

Natronlauge mit grüner, rasch in Rot übergehender Farbe. — Zerfällt beim Erhitzen in 4.6-Dinitro-m-xylol und Kohlendioxyd. Gibt bei der Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und wäßr. Ammoniak das Dilactam der 4.6-Diamino-m-phenylendiessigsäure (Formel II; Syst. Nr. 3592). — Bleisalz. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkaliacetat-Lösung und Essigsäure (D., H., *Soc.* **121**, 2652).

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_2(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (E I 383). *B.* Neben anderen Produkten bei längerem Kochen von 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit Natriumacetessigester in Benzol (DAVIES, HICKOX, *Soc.* **121**, 2649, 2650). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 84°. Löslich in heißer Natronlauge mit roter Farbe, die bald in Grün und dann in ein blasses Orange übergeht.

9. *p-Phenylendiessigsäure* $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 875). *B.* Beim Kochen des Dinitrils mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2579). — Kp_{15}: 189—190°. — Gibt beim Erwärmen mit fein verteiltem Natrium in Toluol auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid den Dimethylester der p-Phenylen-essigsäure-α-propionsäure, eine Verbindung $C_{24}H_{24}O_6$ (Kp_1: 225—228°) und höhersiedende Produkte (T., *Soc.* **1928**, 2574, 2580).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 875). *B.* Beim Kochen des Dinitrils mit gesättigter alkoholischer Salzsäure (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2579). — F: 59° (T.). — Gibt beim Erwärmen mit fein verteiltem Natrium in Toluol auf dem Wasserbad und Ansäuern mit verd. Salzsäure ein sirupöses Produkt, das mit Phenylhydrazin unter Bildung von sehr geringen Mengen einer Verbindung $C_{18}H_{18}O_2N_2$ (gelbe Nadeln aus Methanol + Äther; F: 194° bis 195°) reagiert (T.). Kondensiert sich mit Ameisensäureäthylester in Gegenwart von Natrium in Äther zu α.α'-Diformyl-p-phenylendiessigsäure-diäthylester (Syst. Nr. 1356) (v. BRAUN, NEUMANN, *B.* **53**, 595).

Dinitril, p-Xylylendicyanid $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot CN)_2$ (H 875; E I 384). Darstellung aus p-Xylylenbromid und Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol (vgl. H 875): TITLEY, *Soc.* **1926**, 515. — F: 96°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol β-p-Tolyl-äthylamin und nachweisbare Mengen p-Xylol (T., *Soc.* **1926**, 518).

10. ***3-Methyl-4-carboxy-phenylessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_4$, Formel I. *B.* Bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)-essigsäure-(4) (v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* 55, 2187). — Nadeln (aus Wasser). F: 198,5—199,5°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther und kaltem Wasser.

11. ***1.4-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(2.3), 3.6-Dimethyl-phthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4$, Formel II (H 876; E I 384).

H 876, Z. 16 v. o. statt „Das Anhydrid (Syst. No. 2479) entsteht beim Erhitzen" lies „Beim Erhitzen".

Z. 18 und 19 v. o. streiche „; beim Auflösen in 90%igem Alkohol geht das Anhydrid in die Säure über".

I. (CO_2H; $\cdot CH_3$; $CH_2\cdot CO_2H$) II. (CH_3; $\cdot CO_2H$; $\cdot CO_2H$; CH_3) III. (CH_3; $\cdot CO_2H$; $CH_3\cdot$; $\cdot CO_2H$) IV. (CH_3; $\cdot CO_2H$; $HO_2C\cdot$; $\cdot CH_3$)

12. ***3.5-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3.5-Dimethyl-phthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4$, Formel III (H 876; E I 384). *B.* Das Anhydrid entsteht bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf 4.6-Dimethyl-2-carboxy-phenylglyoxylsäure (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2436). — Nadeln. F: 185—186°.

13. ***1.3-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(2.5), 2.6-Dimethyl-terephthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4$, Formel IV (H 876; E I 384). *B.* Durch Oxydation von 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (HUFFERD, NOYES, *Am. Soc.* 43, 928). Aus 2.6-Dimethyl-4-carboxy-phenylglyoxylsäure beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und bei der Oxydation mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung im Kohlendioxyd-Strom bei 0° (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2433). — F: 300—301° (FEIST, *A.* 433, 60), 297—298° (P., T.). Sublimiert schwer (F.). Unlöslich in heißem Chloroform (H., N.); schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Äther, Aceton und Alkohol (F.). — $Ag_2C_{10}H_8O_4$. Voluminöser Niederschlag (F.). — $CaC_{10}H_8O_4 + 8H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (F.). — $BaC_{10}H_8O_4 + 3H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich (F.).

2.6-Dimethyl-terephthalsäure-1-methylester $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen des Dimethylesters mit etwas mehr als 1 Mol wäßr. Kalilauge (FEIST, *A.* 433, 61). — Nadeln (aus Wasser). F: 154°.

2.6-Dimethyl-terephthalsäure-4-methylester $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 876). *B.* Wird aus 2.6-Dimethyl-terephthalsäure und methylalkoholischer Salzsäure (H 876) als einziges Reaktionsprodukt erhalten (HUFFERD, NOYES, *Am. Soc.* 43, 929); entsteht auch beim Behandeln der Säure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (FEIST, *A.* 433, 61). — F: 187° (F.).

2.6-Dimethyl-terephthalsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem 4-Methylester durch Kochen des bei 120° getrockneten Natriumsalzes mit überschüssigem Dimethylsulfat bei etwas verringertem Druck (FEIST, *A.* 433, 61). — Blättchen (aus Methanol). F: 73°. Kp_{14}: 165—167°. — Beim Kochen mit etwas mehr als 1 Mol wäßr. Kalilauge entsteht 2.6-Dimethyl-terephthalsäure-1-methylester.

2.6-Dimethyl-terephthalsäure-4-amid $C_{10}H_{11}O_3N = HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 876). Zur Bildung aus 2.6-Dimethyl-terephthalsäure-4-methylester (NOYES, *Am.* 20, 812) vgl. HUFFERD, NOYES, *Am. Soc.* 43, 929.

14. ***4.5-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 4.5-Dimethyl-phthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4$, Formel V auf S. 626. Die von KORCZYNSKI (*B.* 35, 871; H 876) so formulierte Verbindung hatte nicht diese Konstitution (vgl. COFFEY, *R.* 42, 435). — *B.* 4.5-Dimethyl-phthalsäure entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen des Natriumsalzes oder des Kaliumsalzes der 3.4-Dimethyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6) mit Natriumformiat auf 340° bis 400°; Isolierung erfolgt über das Anhydrid (COFFEY, *R.* 42, 433, 1029). Beim Kochen von [4.5-Dimethyl-phthalsäure]-imid (Syst. Nr. 3221) mit 25%iger Kalilauge (DE DIESBACH, VON DER WEID, *Helv.* 10, 887). — Nadeln (aus Wasser oder schwacher Salzsäure). Schmilzt unter Anhydridbildung bei 201° (DE D., v. d. W.), bei ca. 200° (C., *R.* 42, 434); F: 196° (BRUNNER, HOFER, STEIN, *M.* 63 [1933], 98). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von mit Sauerstoff aktiviertem Platin in Eisessig ein Gemisch von ca. 3 Tln. cis(?)-4.5-Dimethyl-hexahydrophthalsäure und 1 Tl. 5.6-Dimethyl-hexahydrophthalid (C., *R.* 42, 1030). — Silbersalz $Ag_2C_{10}H_8O_4$. Unlöslich (C., *R.* 42, 434).

15. ***2.5-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dimethyl-terephthalsäure,*** *β*-**Cumidinsäure** $C_{10}H_{10}O_4$, Formel VI (H 877; E I 384). *B.* Beim Kochen des Dinitrils mit 70%iger Schwefelsäure (DE DIESBACH, *Helv.* **6**, 541).

Dichlorid $C_{10}H_8O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6H_2(COCl)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-terephthalsäure und PCl_5 auf dem Wasserbad (DE DIESBACH, *Helv.* **6**, 541) oder in siedendem Benzol (DE D., ZURBRIGGEN, *Helv.* **8**, 552; DE D., GUHL, *Helv.* **10**, 444). — Nadeln (aus Ligroin). F: 116° (DE D.; DE D., Z.). Sehr leicht löslich in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Gibt beim Behandeln mit Chlor unterhalb 150° nicht näher beschriebenes 2.5-Bis-chlormethyl-terephthalsäure-dichlorid, bei 150—190° 2.5-Bis-dichlormethyl-terephthalsäure-dichlorid, bei Temperaturen bis 265°

V. $C_6H(CO_2H)(CO_2H)(CH_3)(CH_3)$ VI. $C_6H_2(CO_2H)(CH_3)(CH_3)(CO_2H)$ VII. $O<(CCl_2)_2>C_6H_2<(CCl_2)_2>O$

„symm. Pyromellitsäureoktachlorid" (Formel VII; Syst. Nr. 2673) (DE D., G.). Beim Einleiten von mit Kohlendioxyd verd. Bromdampf in der Hitze erhält man je nach den Bedingungen 2.5-Bis-brommethyl-terephthalsäure-dibromid oder 2.5-Bis-dibrommethyl-terephthalsäure-dibromid (DE D., Z.). Liefert mit Benzol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad 1.4-Dimethyl-2.5-dibenzoyl-benzol (E II **7**, 765) und 2.5-Dimethyl-4-benzoyl-benzoesäure (Syst. Nr. 1299); reagiert analog mit 1.4-Dichlor-benzol, Toluol und Anisol (DE D., *Helv.* **6**, 544).

Dinitril, 2.5-Dimethyl-1.4-dicyan-benzol, 2.5-Dicyan-p-xylol $C_{10}H_8N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dibrom-p-xylol mit Kupfer(I)-cyanid in Pyridin im Autoklaven auf 200° (DE DIESBACH, *Helv.* **6**, 540). — Nadeln (aus Alkohol). F: 209,5—210° (unkorr.) (DE D.). Löslich in kaltem Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Bei der Einw. von mit Kohlendioxyd verdünntem Bromdampf auf die geschmolzene Substanz erhält man je nach den Bedingungen 2.5-Bis-brommethyl-terephthalsäure-dinitril oder 2.5-Bis-dibrommethyl-terephthalsäure-dinitril (DE D., ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 550, 551).

2.5-Bis-chlormethyl-terephthalsäure $C_{10}H_8O_4Cl_2 = (CH_2Cl)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Behandlung von 2.5-Dimethyl-terephthalsäure-dichlorid mit Chlor unterhalb 150° und Erwärmen des so erhaltenen Dichlorids mit 100%iger Ameisensäure auf 80—90° (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* **10**, 445). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 325° ohne zu schmelzen.

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_4Cl_2 = (CH_2Cl)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid (s. im vorangehenden Artikel) und absol. Alkohol (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* **10**, 446). — Prismen (aus Alkohol). F: 132° (Zers.). — Zerfällt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in das Dilacton der 2.5-Bis-oxymethyl-terephthalsäure (p-Pyromellitid; Syst. Nr. 2764) und Äthylchlorid.

2.5-Bis-dichlormethyl-terephthalsäure $C_{10}H_6O_4Cl_4 = (CHCl_2)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erwärmen des Dichlorids (s. u.) mit 100%iger Ameisensäure auf 80—90° (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* **10**, 445). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 270° ohne zu schmelzen.

Diäthylester $C_{14}H_{14}O_4Cl_4 = (CHCl_2)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid (s. u.) und absol. Alkohol (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* **10**, 445). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127,5°. — Zerfällt beim Erhitzen auf ca. 190° in das Dilacton der 2.5-Bis-chloroxymethyl-terephthalsäure (Syst. Nr. 2764) und Äthylchlorid.

Dichlorid $C_{10}H_4O_2Cl_6 = (CHCl_2)_2C_6H_2(COCl)_2$. *B.* Durch Behandlung von 2.5-Dimethyl-terephthalsäure-dichlorid mit Chlor bei 150—190° (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* **10**, 444). — Nadeln (aus Benzol). F: 110—111°.

2.5-Bis-brommethyl-terephthalsäure $C_{10}H_8O_4Br_2 = (CH_2Br)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erwärmen des Dibromids mit wasserfreier Ameisensäure auf 85—90° (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 552). — Schuppen (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 339—340° ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. — Liefert beim Behandeln mit Sodalösung in der Kälte p-Pyromellitid (Syst. Nr. 2764).

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_4Br_2 = (CH_2Br)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Dibromid und wenig absol. Alkohol (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 552). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 163—163,5° unter Zerfall in p-Pyromellitid und Äthylbromid. — Beim Einleiten von Ammoniak in die siedende absolut-alkoholische Lösung bildet sich das Dilactam der 2.5-Bis-aminomethyl-terephthalsäure; analog verläuft die Einw. von überschüssigem Anilin bei Siedetemperatur.

Dibromid $C_{10}H_6O_2Br_4 = (CH_2Br)_2C_6H_2(COBr)_2$. *B.* Beim Einleiten von ca. 4 Mol mit Kohlendioxyd verdünntem Bromdampf in 2.5-Dimethyl-terephthalsäure-dichlorid bei 160° (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 552). — Prismen (aus Benzol). Verwittert bei 90°. F: 117° bis 117,5°. In trockener Atmosphäre beständig.

Dinitril, 2.5-Bis-brommethyl-1.4-dicyan-benzol, 2.5-Dicyan-p-xylylenbromid $C_{10}H_8N_2Br_2$ = $(CH_2Br)_2C_6H_2(CN)_2$. *B.* Man leitet in geschmolzenes 2.5-Dimethyl-terephthalsäure-dinitril unter allmählicher Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 175° mit Kohlendioxyd verdünnten Bromdampf ein bis zur Aufnahme von etwa 2 Atomen Brom (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 550). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 163°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Gibt beim Kochen mit 70%iger Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in 75%iger Essigsäure im Rohr auf 180° p-Pyromellitid (Syst. Nr. 2764). — Verursacht auf der Haut Ekzeme.

2.5-Bis-dibrommethyl-terephthalsäure $C_{10}H_6O_4Br_4$ = $(CHBr_2)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erwärmen des Dibromids (s. u.) mit wasserfreier Ameisensäure auf 85—90° (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 553). — Zersetzt sich bei 259—260°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Eisessig und Benzol. — Löst sich in kalter Sodalösung unter Veränderung.

Diäthylester $C_{14}H_{14}O_4Br_4$ = $(CHBr_2)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln des Dibromids (s. u.) mit absol. Alkohol (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 553). — Prismen (aus Alkohol). F: 142—142,5°.

Dibromid $C_{10}H_4O_2Br_6$ = $(CHBr_2)_2C_6H_2(COBr)_2$. *B.* Beim Einleiten von überschüssigem, mit Kohlendioxyd verdünntem Bromdampf in 2.5-Dimethyl-terephthalsäure-dichlorid bei 160—190° (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 552). — Krystalle (aus Benzol). F: 147°. — Spaltet beim Kochen mit Benzol Bromwasserstoff ab.

Dinitril, 2.5-Bis-dibrommethyl-1.4-dicyan-benzol, 2.5-Dicyan-p-xylylendibromid $C_{10}H_4N_2Br_4$ = $(CHBr_2)_2C_6H_2(CN)_2$. *B.* Man leitet in geschmolzenes 2.5-Dimethyl-terephthalsäure-dinitril unter allmählicher Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 175° mit Kohlendioxyd verdünnten Bromdampf ein bis zur Aufnahme von ca. 4 Atomen Brom (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 551). — Krystalle (aus Benzol). F: 221°. Löslich in Benzol und Eisessig, unlöslich in Alkohol. — Verändert sich nicht beim Kochen mit 70%iger Schwefelsäure; beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160° entsteht 2.5-Diformyl-terephthalsäure (Syst. Nr. 1356). — Verursacht auf der Haut Ekzeme.

16. ***2.4-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5), 4.6-Dimethyl-isophthalsäure***, α-Cumidinsäure $C_{10}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel (H 877). *B.* Durch Kochen des Dinitrils mit 70%iger Schwefelsäure (DE DIESBACH, *Helv.* 6, 541). Durch Umsetzung von 1.5-Dimethyl-2.4-bis-brommethyl-benzol mit Natriumacetat in siedendem Alkohol, nachfolgende Verseifung mit Kalilauge und Oxydation des entstandenen $1^1.5^1$-Dioxy-1.2.4.5-tetramethyl-benzols mit Permanganat in wäßr. Aceton (COFFEY, *R.* 42, 421). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt und sublimiert bei ca. 355° (C.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (C.). — Gibt bei der Einw. von Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure unterhalb 50° 5-Nitro-4.6-dimethyl-isophthalsäure (DE DIESBACH, CHARDONNENS, *Helv.* 7, 615).

CO_2H
CH_3 · [Benzolring] · CO_2H
CH_3

Dichlorid $C_{10}H_8O_2Cl_2$ = $(CH_3)_2C_6H_2(COCl)_2$. *B.* Aus 4.6-Dimethyl-isophthalsäure und PCl_5 auf dem Wasserbad (DE DIESBACH, *Helv.* 6, 542). — F: 82° (DE D., ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 552). — Gibt bei der Einw. von Chlor bei 150—200° „symm. Pyromellitsäureoktachlorid" (Formel VII auf S. 626) als einziges Reaktionsprodukt (DE D., GUHL, *Helv.* 10, 446). Bei der Einw. von mit Kohlendioxyd verdünntem Bromdampf bei 160° bildet sich 2.3-Bis-dibrommethyl-isophthalsäure-dibromid (DE D., Z.). Liefert beim Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid 1.3-Dimethyl-4.6-dibenzoyl-benzol und 2.4-Dimethyl-5-benzoyl-benzoesäure (DE D.); reagiert analog mit 1.4-Dichlor-benzol (DE D.) sowie mit Toluol, Anisol und Veratrol (DE D., STREBEL, *Helv.* 8, 566). Beim Erhitzen mit Hydrochinondimethyläther und Aluminiumchlorid auf 150° bildet sich 4.6-Bis-[2-oxy-5-methoxy-benzoyl]-m-xylol (E II 8, 592) (DE D.).

Dinitril, 2.4-Dimethyl-1.5-dicyan-benzol, 4.6-Dicyan-m-xylol $C_{10}H_8N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_2(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dibrom-m-xylol mit Kupfer(I)-cyanid in Pyridin im Autoklaven auf 200° (DE DIESBACH, *Helv.* 6, 541). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus 90%iger Essigsäure). F: 144—145°. Leicht löslich in der Kälte in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Wasser.

4.6-Bis-brommethyl-isophthalsäure-dinitril, 2.4-Bis-brommethyl-1.5-dicyan-benzol, 4.6-Dicyan-m-xylylenbromid $C_{10}H_6N_2Br_2$ = $(CH_2Br)_2C_6H_2(CN)_2$. *B.* Beim Einleiten von 2 Mol mit Kohlendioxyd verdünntem Bromdampf in geschmolzenes 4.6-Dimethyl-isophthalsäure-dinitril bei 165° (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 551). — Prismen (aus Benzol). Verwittert bei 90° oder bei längerem Aufbewahren. F: 114°. Sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwerer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit 70%iger Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in 75%iger Essigsäure im Rohr auf 180° das Dilacton der 4.6-Bis-oxymethyl-isophthalsäure (m-Pyromellitid; Syst. Nr. 2764) (DE D., Z., *Helv.* 8, 554). — Verursacht auf der Haut Ekzeme.

4.6-Bis-dibrommethyl-isophthalsäure $C_{10}H_6O_4Br_4 = (CHBr_2)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Einw. von wasserfreier Ameisensäure auf das Dibromid (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 553). — F: 224—225° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser.

Diäthylester $C_{14}H_{14}O_4Br_4 = (CHBr_2)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln des Dibromids mit absol. Alkohol (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 554). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Dibromid $C_{10}H_4O_2Br_6 = (CHBr_2)_2C_6H_2(COBr)_2$. *B.* Beim Einleiten von mit Kohlendioxyd verdünntem Bromdampf in geschmolzenes 4.6-Dimethyl-isophthalsäure-dichlorid bei 160° bis zum Aufhören der Gewichtszunahme (DE DIESBACH, ZURBRIGGEN, *Helv.* 8, 553). — Krystalle (aus Benzol). F: 104°. — Liefert beim Kochen mit Calciumcarbonat in Wasser 4.6-Diformyl-isophthalsäure (Syst. Nr. 1356).

5-Nitro-4.6-dimethyl-isophthalsäure $C_{10}H_9O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung von 4.6-Dimethyl-isophthalsäure mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure unterhalb 50° (DE DIESBACH, CHARDONNENS, *Helv.* 7, 615). — Krystalle (aus Alkohol). F: 294°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

CO_2H; CH_3; O_2N; CO_2H; CH_3

Dimethylester $C_{12}H_{13}O_6N = (CH_3)_2C_6H(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Methanol und Chlorwasserstoff in der Wärme (DE DIESBACH, CHARDONNENS, *Helv.* 7, 615). — Nadeln (aus Methanol). F: 143,5—144,5°. [H. RICHTER]

4. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{12}O_4$.

1. ***3-Phenyl-propan-dicarbonsäure-(1.2), Benzylbernsteinsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 877; E I 384). Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure Tetralon-(1)-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 1296) (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 123, 1758, 1764).

Dichlorid $C_{11}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COCl) \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus Benzylbernsteinsäure und PCl_5 bei gelindem Erwärmen (v. BRAUN, *B.* 61, 442). — Hellgelbes Öl. $Kp_{0,5}$: 115—117°. — Beim Destillieren im Vakuum der Wasserstrahlpumpe erfolgt geringe Zersetzung. Gibt bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff Tetralon-(1)-carbonsäure-(3).

2. ***3-Phenyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), [β-Phenäthyl]-malonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 878). Zur Bildung durch Hydrolyse des Diäthylesters vgl. DOX, *Am. Soc.* 46, 2844. — F: 143° (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 123, 1763), 132° (D.); zersetzt sich bei ca. 145° (D.). — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure kein Keton (A., ST., TH.).

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 878; E I 384). *B.* Bei der Bildung aus β-Phenäthylbromid und Natriummalonester (E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* 39, 2211; vgl. DOX, *Am. Soc.* 46, 2844; LEUCHS, REINHART, *B.* 57, 1210) läßt sich β-Phenäthylbromid durch β-Phenäthylchlorid ersetzen (ATTWOOD, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 123, 1763). Bei der Destillation von γ-Phenyl-α-äthoxalyl-buttersäure-äthylester unter gewöhnlichem Druck oder bei 15 mm (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 126, 139). — Kp_{741}: 296—298°; Kp_2: 142° bis 143°; D^{25}: 1,0580 (D.).

Äthylester-amid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben geringen Mengen des Diamids bei längerem Aufbewahren des Diäthylesters mit alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur (DOX, *Am. Soc.* 46, 2844). — Nadeln (aus Benzol). F: 98°.

Diamid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 232° (DOX, *Am. Soc.* 46, 2845). Unlöslich in Benzol.

Amid-nitril, [β-Phenäthyl]-cyanacetamid, γ-Phenyl-α-cyan-butyramid $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Behandlung eines Gemisches aus Styrylcyanessigsäure-äthylester und Cyanessigester mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak bei 0° (LINSTEAD, WILLIAMS, *Soc.* 1926, 2747). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 151—152°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und in Alkalien.

[β-Phenäthyl]-brommalonsäure $C_{11}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$ (H 878). Gibt beim Erhitzen mit Pyridin auf 160—180° γ-Phenyl-buttersäure (LINSTEAD, WILLIAMS, *Soc.* 1926, 2745).

3. ***2-Phenyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), β-Phenyl-glutarsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 878). *B.* Neben Phenylbernsteinsäure bei der Einw. von Permanganat-Lösung auf Phenyldihydroresorcin (BOYD, CLIFFORD, PROBERT, *Soc.* 117, 1385) oder auf 3-Chlor-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (B., CL., P., *Soc.* 117, 1386). Beim Erhitzen von 2-Phenyl-propan-tricarbonsäure-(1.1.3)-methylester-(1) mit konz. Kalilauge auf 100° und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 170—185° (KOHLER, DEWEY, *Am. Soc.* 46, 1272). Entsteht

aus 2-Phenyl-propan-tricarbonsäure-(1.1.3)-triäthylester (vgl. H 878) auch beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (Kp: 125°) (JACKSON, KENNER, *Soc.* **1928**, 577). Bei 20-stdg. Kochen von Benzaldimalonsäure-tetraäthylester (vgl. H 878) mit Salzsäure (HAERDI, THORPE, *Soc.* **127**, 1241). — F: 139° (B., C., P.). — Gibt beim Behandeln mit heißer konzentrierter Schwefelsäure Hydrindon-(1)-essigsäure-(3) (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **125**, 2189; J., KE.). Gibt beim Behandeln mit PCl_5 und 1 Mol Brom und Eintragen des Reaktionsprodukts in Methanol α-Brom-β-phenyl-glutarsäure-dimethylester und wenig α.α'-Dibrom-β-phenyl-glutarsäure-dimethylester; bei Anwendung von 2 Mol Brom entsteht nur die letztgenannte Verbindung (H., TH.).

Dimethylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 879). *B.* Aus dem Silbersalz der β-Phenyl-glutarsäure und Methyljodid in trockenem Äther (BOYD, CLIFFORD, PROBERT, *Soc.* **117**, 1387). — F: 86—87°; Kp_{16}: 180—182° (HAERDI, THORPE, *Soc.* **127**, 1242).

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Verestern der Säure mit 3%iger alkoholischer Salzsäure (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **125**, 2190). — Dickflüssiges Öl. Kp_9: 174—175° (SP., ST., TH.); Kp_{14}: 180—184° (JACKSON, KENNER, *Soc.* **1928**, 1658).

Dichlorid $C_{11}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot COCl)_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen des Natriumsalzes der β-Phenyl-glutarsäure mit Phosphorpentachlorid (JACKSON, KENNER, *Soc.* **1928**, 578). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 46°. — Geht an der Luft leicht in das Anhydrid (Syst. Nr. 2479) über. Gibt beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in von aromatischen Kohlenwasserstoffen befreitem Petroläther (Kp: 70—90°) Hydrindon-(1)-essigsäure-(3); bei Anwendung von etwas Benzol enthaltendem Petroläther entsteht daneben auch 3-Phenacyl-hydrindon-(1).

Dihydrazid $C_{11}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus β-Phenyl-glutarsäure-diäthylester und Hydrazinhydrat (JACKSON, KENNER, *Soc.* **1928**, 1658). — Prismen (aus Alkohol). F: 177°. Leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Isoamylnitrit und alkoh. Salzsäure bei 25°, Erhitzen bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung und Kochen mit Bromwasserstoffsäure (Kp: 125°) 1.3-Diamino-2-phenyl-propan und γ-Amino-β-phenyl-buttersäure; als Zwischenprodukt entsteht 1.3-Bis-carbäthoxyamino-2-phenyl-propan.

α-Brom-β-phenyl-glutarsäure-dimethylester $C_{13}H_{15}O_4Br = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von PCl_5 und ca. 1 Mol Brom auf β-Phenyl-glutarsäure und Eingießen des Reaktionsprodukts in Methanol (HAERDI, THORPE, *Soc.* **127**, 1241). — Nadeln (aus Petroläther oder Methanol). F: 83—83,5°. Kp_{17}: 204—206°. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge β-Phenyl-glutarsäure, beim Kochen mit Pyridin β-Phenyl-glutarsäure-dimethylester.

α.α'-Dibrom-β-phenyl-glutarsäure $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = C_6H_5\cdot CH(CHBr\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 und 2 Mol Brom auf β-Phenyl-glutarsäure und Eingießen des Reaktionsprodukts in warme, sehr verdünnte Bromwasserstoffsäure (HAERDI, THORPE, *Soc.* **127**, 1242). — Prismen. F: 192—193°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Bromwasserstoffsäure.

Dimethylester $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_5\cdot CH(CHBr\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 und 2 Mol Brom auf β-Phenyl-glutarsäure und Eingießen des Reaktionsprodukts in Methanol (HAERDI, THORPE, *Soc.* **127**, 1241). — Prismen (aus Petroläther oder Methanol). F: 82,5—83,5°. Kp_{20}: 215—220°. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge Oxalsäure, 1-Äthoxy-3-phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) und ein Gemisch von Allozimtsäure und Isozimtsäure.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_4Br_2 = C_6H_5\cdot CH(CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 und 2 Mol Brom auf β-Phenyl-glutarsäure und Eingießen des Reaktionsprodukts in Alkohol (HAERDI, THORPE, *Soc.* **127**, 1241). — Viscose Flüssigkeit. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck α-Brom-β-phenyl-butyrolacton-γ-carbonsäure-äthylester (Syst. Nr. 2619).

4. ***1-Phenyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), Äthyl-phenyl-malonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$ (E I 384). *B.* Zur Bildung durch Verseifung des Diäthylesters vgl. auch TASSILLY, BELOT, DESCOMBES, *C. r.* **186**, 150. Das Ammoniumsalz entsteht bei wochenlangem Aufbewahren des Diäthylesters mit wäßr. Ammoniak (READ, *Am. Soc.* **44**, 1750). — Krystalle (aus Benzol). F: 182,5° (TA., B., D.); schmilzt im Capillarröhrchen bei 153—155°, auf einem Metallblock bei 182° (NORRIS, TUCKER, *Am. Soc.* **55** [1933], 4700). Schwer löslich in kaltem Benzol (TA., B., D.). — Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_{11}H_{10}O_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 154—155° (READ).

Dimethylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot CH_3)_2$ (E I 384). *B.* Aus Natrium-α-phenyl-buttersäure-methylester und Chlorameisensäuremethylester in Äther (RISING, ZEE, *Am. Soc.* **50**, 1212). — Plättchen oder Nadeln (aus Petroläther). F: 39—40° (R., Z., *Am. Soc.* **49**, 545; **50**, 1212).

Monoäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Aufbewahren des Diäthylesters mit pulverisiertem Kaliumhydroxyd oder mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur (TASSILLY, BELOT, DESCOMBES, *C. r.* **186**,

150). — Krystalle. F: 94°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Spaltet bei 150° Kohlendioxyd ab.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (E I 384). Zur Bildung aus Natrium-phenylmalonsäure-diäthylester und Äthylhalogenid vgl. NELSON, CRETCHER, *Am. Soc.* **50**, 2761. — Kp_{19}: 170°; D_4^{20}: 1,071 (N., C.). — Gibt beim Kochen mit wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge Äthyl-phenyl-essigsäure und Äthyl-phenyl-malonsäure (TASSILLY, BELOT, DESCOMBES, *C. r.* **186**, 149, 150). Liefert beim Aufbewahren mit pulverisiertem Kaliumhydroxyd oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur Äthyl-phenyl-essigsäure, Äthyl-phenyl-malonsäure und Äthyl-phenyl-malonsäure-monoäthylester (T., B., D.). Bei wochenlangem Aufbewahren mit wäßr. Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz der Äthyl-phenyl-malonsäure (READ, *Am. Soc.* **44**, 1750).

Äthylphenylmalonsäure-methylester-iminomethyläther $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot CH_3)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus α-Phenyl-α-cyan-buttersäure-methylester, Methanol und Chlorwasserstoff in Äther bei —5° bis —10° (RISING, ZEE, *Am. Soc.* **49**, 544). — $C_{13}H_{17}O_3N + HCl$. Krystalle. F: 102°.

Äthylphenylmalonsäure-methylester-nitril, Äthylphenylcyanessigsäure-methylester, α-Phenyl-α-cyan-buttersäure-methylester $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Phenyl-butyronitrils und Chlorameisensäuremethylester in Äther (RISING, ZEE, *Am. Soc.* **49**, 544; **50**, 1706). — Blaßgelbe Flüssigkeit. Siedet unter 17 mm Druck bei 180—192°.

Äthylphenylmalonsäure-amid-nitril, α-Phenyl-α-cyan-butyramid, Äthylphenylcyanessigsäure-amid $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(CN)\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 385). F: 117° (THOMPSON, BEDELL, BUFFETT, *Am. Soc.* **47**, 875).

Äthylphenylmalonsäure-dinitril $C_{11}H_{10}N_2 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(CN)_2$. *B.* Durch Destillation von Äthylphenylcyanessigsäure-amid mit Phosphorpentachlorid im Vakuum (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 335994; *C.* **1921** IV, 126; *Frdl.* **13**, 808). — Kp_{10}: 130—133°. — Gibt bei der Einw. von Kaliumhypobromit-Lösung, zuletzt bei 50°, 5-Äthyl-5-phenyl-hydantoin.

Äthyl-[2.4-dinitro-phenyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot C(C_2H_5)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 2.4-Dinitro-phenylcyanessigsäure-äthylesters und Äthyljodid (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* **1927**, 48). — Tafeln (aus Alkohol). F: 98°.

5. ***1-Phenyl-propan-dicarbonsäure-(1.2), α-Methyl-α'-phenyl-bernsteinsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (vgl. H 880). Bei 182—183° schmelzende Präparate, die durch Kochen von α-Brom-propionsäure-äthylester und Natrium-benzylcyanid in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* **44**, 183) oder durch Kochen von 1-Phenyl-1.2.2-tricyan-propan oder von β-Methyl-α-phenyl-α.β-dicyan-propionsäure-methylester mit 20%iger Salzsäure (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* **50**, 2835) erhalten wurden, sind wahrscheinlich Gemische der beiden Stereoisomeren gewesen [1]).

6. ***2-Phenyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), [α-Phenäthyl]-malonsäure, β-Methyl-β-phenyl-isobernsteinsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO_2H)_2$ (H 881). Spaltet beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur Malonsäure ab; bei 100° erfolgt völlige Zersetzung (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **121**, 2188, 2191).

7. ***1-Phenyl-propan-dicarbonsäure-(2.2), Methyl-benzyl-malonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ (H 881). Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° in 2-Methyl-hydrindon-(1) über (SPEIGHT, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **125**, 2191). Liefert beim Schütteln mit Diphenylketen in absol. Äther Methylbenzylmalonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* **6**, 299).

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 881). Siedet unter 15 mm Druck bei 165—175° (DOX, YODER, *Am. Soc.* **44**, 1144).

Methylbenzylmalonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{39}H_{32}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[CO\cdot O\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Aus Methyl-benzyl-malonsäure beim Schütteln mit Diphenylketen in absol. Äther (STAUDINGER, Mitarb., *Helv.* **6**, 299). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther). F: 91°. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum Methylbenzylketen.

---

[1]) α-Methyl-α'-phenyl-bernsteinsäure wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von WIDEQVIST (*Svensk kem. Tidskr.* **54**, 34—48; *C.* **1942** II, 890) in Übereinstimmung mit den Angaben des Hauptwerks in 2 Formen vom Schmelzpunkt 192—193° und 172—173° erhalten; über die niedrigschmelzende Form vgl. a. CRAWFORD, *Am. Soc.* **56** [1934], 140; MCRAE, GINNIS, *Canad. J. Res.* **18 B**, 90—95; *C.* **1940 I**, 3513.

8. ***γ-[2-Carboxy-phenyl]-buttersäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ (H 882). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester mit einer Lösung von Natrium in Cyclohexanol auf 190—200° (Hückel, Goth, *B.* **57**, 1289). — Krystalle (aus Wasser). F: 139—140° (H., G.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Eisessig bei 18° und Atmosphärendruck oder besser in Gegenwart von kolloidem Platin in Eisessig + konz. Salzsäure bei 50° und 2—3 Atm. Druck cis-γ-[2-Carboxy-cyclohexyl]-buttersäure (H., G., *B.* **57**, 1289; H., *A.* **441**, 38).

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{14}: 188—189° (Titley, *Soc.* **1928**, 2577). — Gibt bei 6—7-stdg. Erwärmen mit fein verteiltem Natrium in Toluol auf 100° und Ansäuern mit konz. Salzsäure Tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester.

9. ***β-[2-Carboxy-phenyl]-buttersäure, β-Methyl-hydrozimtsäure-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-[5-Chlor-2-carboxy-phenyl]-buttersäure $C_{11}H_{11}O_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von β-[5-Chlor-2-cyan-phenyl]-buttersäure mit 10%iger Natronlauge und etwas Wasserstoffperoxyd (Mayer, Mitarb., *B.* **61**, 1971). — Krystalle (aus Wasser). F: 185°.

CO_2H / $\cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ / Cl

β-[5-Chlor-2-cyan-phenyl]-buttersäure $C_{11}H_{10}O_2NCl = NC \cdot C_6H_3Cl \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von diazotierter β-[5-Chlor-2-amino-phenyl]-buttersäure mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (Mayer, Mitarb., *B.* **61**, 1971). — Nadeln (aus Petroläther). F: 120°. Kp_{15}: 160°.

10. ***β-[4-Carboxy-phenyl]-buttersäure, β-Methyl-hydrozimtsäure-carbonsäure-(4)*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Inaktive Form[1]). *B.* Bei der Oxydation von inakt. 4.β-Dimethyl-hydrozimtsäure mit Permanganat in eiskalter Sodalösung, neben 4-Methyl-acetophenon (Rupe, Wiederkehr, *Helv.* **7**, 656, 665). — Krystalle (aus Wasser). F: 226°.

11. ***1-p-Tolyl-äthan-dicarbonsäure-(1.2), p-Tolylbernsteinsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von 4-Methyl-benzylidenmalonsäure-diäthylester mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad, und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer wäßriger Kalilauge (Chrzaszczewska, *Roczniki Chem.* **5**, 62; *C.* **1926** II, 2905). — Krystalle (aus Wasser). F: 192,4—192,6°; die Schmelze wird bei 195° klar. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid 3-p-Tolyl-thiophen.

12. ***β-[2-Carboxy-phenyl]-isobuttersäure, α-Methyl-hydrozimtsäure-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 882). *B.* Neben 2-Methyl-hydrindon-(1) beim Kochen von 2-Methyl-hydrindon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester mit 20%iger methylalkoholischer Kalilauge (Titley, *Soc.* 1928, 2577).

13. ***β-[3-Carboxy-phenyl]-isobuttersäure, α-Methyl-hydrozimtsäure-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch längeres Erhitzen von β-[3-Carbomethoxy-phenyl]-propionsäure-methylester mit Natrium in Toluol auf dem Wasserbad, Kochen der entstandenen Natriumverbindung mit Methyljodid in Methanol und Verseifen der bei 1 mm Druck bis 140° siedenden Anteile des Reaktionsprodukts mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge im Rohr bei 100° (Titley, *Soc.* **1928**, 2582). Beim Erhitzen von Methyl-[3-carboxy-benzyl]-malonsäure auf 185° (T.). — Prismen (aus Wasser). F: 138° bis 139° (korr.).

14. ***2-p-Tolyl-äthan-dicarbonsäure-(1.1), [4-Methyl-benzyl]-malonsäure,*** p-Xylylmalonsäure $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-malonester und 4-Methyl-benzylchlorid in Toluol + Alkohol, zuletzt bei Siedetemperatur (Darzens, Heinz, *C. r.* **184**, 33). — Kp_{20}: 179—180°.

15. ***o-Phenylen-essigsäure-β-propionsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 883). F: 140,5° (Helfer, *Helv.* **6**, 790). Unlöslich in kaltem Benzin (He.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig oder Wasser bei 18° unter gewöhnlichem Druck (Hückel, *A.* **441**, 12; He., *Helv.* **6**, 795) oder in Gegenwart von kolloidem Platin in salzsaurer Lösung bei 50° unter 3 Atm. Druck (Skita, *B.* **57**, 1980) cis-Cyclohexan-essigsäure-(1)-β-propionsäure-(2). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin (aus dem Oxyd)

[1]) Rechtsdrehende Form s. E I 385.

in 95%igem Alkohol bei 50° und 2—3 Atm. bildet sich ein bei 78—92° schmelzendes Gemisch von Stereoisomeren (HIERS, ADAMS, *B.* 59, 169); Geschwindigkeit der Hydrierung unter diesen Bedingungen: HIERS, A.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 883). *B.* Aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HELFER, *Helv.* 6, 790). — Kp_{16}: 198° bis 199° (HE.); Kp_{19}: 194—195° (EISENLOHR, POLENSKE, *B.* 57, 1642). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr unter 2—2,5 Atm. Druck trans-Cyclohexan-essigsäure-(1)-β-propionsäure-(2)-diäthylester (EI., P.; vgl. HÜCKEL, GOTH, *B.* 58, 448).

Dihydrazid $C_{11}H_{16}O_2N_4 = H_2N \cdot HN \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Diäthylester und Hydrazinhydrat bei 125—130° (HELFER, *Helv.* 6, 791). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170—171°. Löslich in heißem Alkohol, Wasser und Eisessig, unlöslich in Äther, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Löslich in verd. Salzsäure. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung in der Wärme.

Diazid $C_{11}H_{10}O_2N_6 = N_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Durch Behandlung des Dihydrazids mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (HELFER, *Helv.* 6, 792). — Gelbliches Öl. — Sehr unbeständig. Zersetzt sich schon bei Berührung mit feuchtem Äther, lebhafter mit Alkohol oder Wasser; explodiert bei Wasserbadtemperatur.

16. ***o-Phenylen-essigsäure-α-propionsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 884). *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-hydrindon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit 15%iger methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, TITLEY, *Soc.* 121, 1570). — F: 152—153°.

17. ***m-Phenylen-essigsäure-α-propionsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Verbindungen durch Erwärmen von m-Phenylendiessigsäure-dimethylester mit fein verteiltem Natrium in Toluol auf dem Wasserbad, Kochen der entstandenen Natriumverbindung mit Methyljodid in Methanol und Verseifen der bei 1 mm Druck zwischen 131° und 135° siedenden Anteile des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Kalilauge (TITLEY, *Soc.* 1928, 2580). — Krystalle (aus Wasser). F: 132°.

18. ***p-Phenylen-essigsäure-α-propionsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht analog der vorangehenden Verbindung aus p-Phenylendiessigsäure-dimethylester (TITLEY, *Soc.* 1928, 2580). — F: 189°.

19. ***5-Methyl-phenylen-diessigsäure-(1.3), Mesitylen-ω.ω'-dicarbonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4$, Formel I. *B.* Durch Verseifen von ω.ω'-Dicyan-mesitylen mit konz. Salzsäure im Rohr (v. BRAUN, ENGEL, *B.* 58, 283). — Krystalle (aus Wasser). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit starker Salpetersäure im Rohr auf 160—170° Trimesinsäure.

I. $CH_2 \cdot CO_2H$; CH_3; $CH_2 \cdot CO_2H$ (Benzolring)

II. $CH_2 \cdot CO_2H$; CH_3; CH_3; CO_2H (Benzolring)

Dinitril, ω.ω'-Dicyan-mesitylen $C_{11}H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CN)_2$. *B.* Aus ω.ω'-Dibrom-mesitylen und etwas mehr als 2 Mol Kaliumcyanid in verd. Alkohol (v. BRAUN, ENGEL, *B.* 58, 283). — F: 73°; Kp_{14}: 224—225° (v. B., E.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol 1.3-Dimethyl-5-[β-amino-äthyl]-benzol und geringe Mengen anderer Produkte (v. B., E.; vgl. TITLEY, *Soc.* 1926, 509).

20. ***2.6-Dimethyl-4-carboxy-phenylessigsäure*** $C_{11}H_{12}O_4$, Formel II. *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Dimethyl-4-carboxy-phenylglyoxylsäure mit Natriumamalgam in siedender Sodalösung (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2434). — Prismen (aus 50%iger Essigsäure), Blättchen (aus Wasser). F: ca. 285°. Leicht löslich in Methanol, schwer in Benzol und siedendem Wasser.

Dimethylester $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Thionylchlorid und Behandeln des Chlorids mit Methanol (PERKIN, TAPLEY, *Soc.* 125, 2434). — Prismen (aus Petroläther). F: 78°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Petroläther.

5. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{14}O_4$.

1. ***4-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.3), α-Benzyl-glutarsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 885). *B.* Beim Erhitzen von α-Benzyl-α-carboxy-glutarsäure unter 10—15 mm Druck (v. BRAUN, MANZ, *A.* 468, 271). — Krystalle. F: 76°. $Kp_{0,5}$: 231—236°. — Liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid das entsprechende Anhydrid (Syst. Nr. 2479).

2. ***4-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.2), [β-Phenäthyl]-bernsteinsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 885). *B.* Bei der Reduktion von [β-Phenäthyl]-fumarsäure oder [β-Phenäthyl]-maleinsäure mit Natriumamalgam (CORDIER, *C. r.* 186, 871).

Dimethylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von [β-Phenäthyl]-bernsteinsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (RAMART-LUCAS, PAPADAKIS, *A. ch.* [10] 18 [1932], 62). — Zähflüssiges Öl. Kp_5: 160° (R.-L., P.). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (R.-L., P.). — Liefert bei der Umsetzung mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natrium in Äther und nachfolgenden Verseifung α-[β-Phenäthyl]-α'-benzyliden-bernsteinsäure (BOUGAULT, *C. r.* 181, 247; *Bl.* [4] 41, 665); reagiert analog mit Anisaldehyd (CORDIER, *C. r.* 189, 540).

3. ***4-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.1), [γ-Phenyl-propyl]-malonsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO_2H)_2$ (E I 386). Prismen (aus Alkohol). F: 95° (korr.) (JONES, PYMAN, *Soc.* 127, 2597). — Gibt bei der Einw. von Dimethylamin und Formaldehyd-Lösung unter Kühlung mit Kältemischung Dimethylaminomethyl-[γ-phenyl-propyl]-malonsäure (MANNICH, GANZ, *B.* 55, 3494).

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (E I 386). Zur Bildung aus Natriummalonester und [γ-Brom-propyl]-benzol (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 45, 386) vgl. JONES, PYMAN, *Soc.* 127, 2597. — Kp_{15}: 202° (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* 62, 239); Kp_{13}: 190—192° (LEUCHS, SANDER, *B.* 58, 2201); Kp_{10}: 198° (J., P.).

4. ***2-Benzyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), β-Benzyl-glutarsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H 885). *B.* Beim Erhitzen von α.α'-Dicyan-β-benzyl-glutarsäure-diamid mit Salzsäure oder 45%iger Schwefelsäure (STEVENSON, THORPE, *Soc.* 121, 1721). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1-Benzyl-cyclohexanol-(4) mit Permanganat in alkal. Lösung oberhalb 0° (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* 60, 2606). — F: 101° (ST., TH.). — Gibt beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure oder besser beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur Tetralon-(1)-essigsäure-(3) (ST., TH.).

5. ***1-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.1), Propyl-phenyl-malonsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$.

Amid-nitril, Propyl-phenyl-cyanacetamid, α-Phenyl-α-cyan-n-valeriansäure-amid $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot C(C_3H_7)(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylcyanessigsäure-amids und Propyljodid in siedendem absolutem Alkohol (THOMPSON, BEDELL, BUFFETT, *Am. Soc.* 47, 875). — F: 120°.

6. ***1-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.2), α-Äthyl-α'-phenyl-bernsteinsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von α-Brom-buttersäure-äthylester mit Natrium-benzylcyanid in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* 44, 183). — Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 196°. 100 g Wasser von 25° lösen 0,105 g; löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Benzol, Petroläther und Chloroform.

7. ***1-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(2.2), Äthyl-benzyl-malonsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot C_2H_5$.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C_2H_5$ (H 886; E I 387). Zur Bildung aus Benzylmalonester und Äthylhalogenid in Natriumäthylat-Lösung nach MOHR (*J. pr.* [2] 71, 330) vgl. DOX, YODER, *Am. Soc.* 44, 1143.

Äthyl-[4-nitro-benzyl]-malonsäure $C_{12}H_{13}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 10-tägigem Aufbewahren des Diäthylesters (H 886) mit alkoh. Kalilauge in der Kälte (DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* 20, 534). — F: 102—105°. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 130° α-[4-Nitro-benzyl]-buttersäure.

8. ***2-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.2), α-Äthyl-α-phenyl-bernsteinsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-Äthyl-α-phenyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-amid $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von α-Äthyl-α-phenyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-nitril in konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 389948; *C.* 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1257). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105°. — Liefert beim Erhitzen auf 200° oder beim Behandeln mit wäßr. Ammoniak oder verd. Natronlauge [α-Äthyl-α-phenyl-bernsteinsäure]-imid (Syst. Nr. 3221).

α-Äthyl-α-phenyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-nitril, β-Phenyl-β-cyan-n-valeriansäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(CN)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylphenylacetonitril

durch Kochen mit Natriumamid in Äther und weiteres Kochen der entstandenen Natriumverbindung mit Bromessigsäureäthylester (Höchster Farbw., D.R.P. 389948; *C.* **1924** II, 889; *Frdl.* **14**, 1257). — Siedet unter 11 mm Druck bei 155—170°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure das entsprechende Amid, bei längerem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 190—195° α-Äthyl-α-phenyl-bernsteinsäure-imid (Syst. Nr. 3221).

9. ***2-Phenyl-butan-dicarbonsäure-(2.3), α.α'-Dimethyl-α-phenyl-bernsteinsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 1.2.4.5-Tetramethyl-1-phenyl-cyclohexen-(4)-dion-(3.6) mit Permanganat in Aceton oder mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff (SMITH, CRAWFORD, *Am. Soc.* **50**, 881). — Krystalle (aus Wasser). F: 170—172°. Schwer löslich in Benzol und in kaltem Wasser, sehr leicht in Äther.

10. ***2-Methyl-1-phenyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), Isopropyl-phenyl-malonsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH(CH_3)_2$.

Amid-nitril, Isopropyl-phenyl-cyanacetamid $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot C(C_3H_7)(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylcyanessigsäure-amids und Isopropyljodid in siedendem absolutem Alkohol (THOMPSON, BEDELL, BUFFETT, *Am. Soc.* **47**, 875; vgl. Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 335994; *C.* **1921** IV, 126; *Frdl.* **13**, 808). — F: 130° (TH., B., B.), 127° (Ch. F. v. H.).

Isopropyl-phenyl-malonitril $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot C(C_3H_7)(CN)_2$. *B.* Durch Destillation von Isopropyl-phenyl-cyanacetamid mit Phosphorpentachlorid (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 335994; *C.* **1921** IV, 126; *Frdl.* **13**, 808). — Kp_{13}: 143°. — Gibt bei der Einw. von Kaliumhypobromit-Lösung 5-Isopropyl-5-phenyl-hydantoin.

11. ***α-Methyl-γ-[2-carboxy-phenyl]-buttersäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 2-Methyl-tetralon-(1) beim Behandeln von 2-Methyl-tetralon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2578). — Prismen. F: 173°.

12. ***β.β'-o-Phenylen-dipropionsäure, o-Xylylendiessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H 887). F: 168° (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2578).

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Kp_{12}: 200—202° (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2578). — Gibt beim Erwärmen mit Natrium in Toluol auf dem Wasserbad β.β'-o-Phenylen-dipropionsäure und wenig 1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-on-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. Nr. 1296).

13. ***β.β'-m-Phenylen-dipropionsäure, m-Xylylendiessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 888). Kp_{15}: 197—198° (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2583).

14. ***β.β'-p-Phenylen-dipropionsäure, p-Xylylendiessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Veresterung von β.β'-p-Phenylen-dipropionsäure (H 888) (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2583). — Tafeln. F: 69°.

15. ***3-Methyl-benzol-carbonsäure-(1)-[γ-buttersäure]-(2), γ-[6-Methyl-2-carboxy-phenyl]-buttersäure*** $C_{12}H_{14}O_4$, Formel I. Zur Konstitution vgl. MERCER, ROBERTSON, CAHN, *Soc.* **1935**, 997; TETTWEILER, DRISHAUS, *A.* **520** [1935], 167. — *B.* Beim Schmelzen von Pikrotinsäure (Syst. Nr. 2619) mit Kaliumhydroxyd bei 280° (ANGELICO, MONFORTE, *G.* **53**, 805; vgl. HORRMANN, THILO, *Ar.* **1935**, 439). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Benzol). F: 138° (H., TH.), 132° (A., M.). Löslich in Wasser, Alkohol, Methanol, Äther, Ligroin, Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester, Eisessig und Schwefelkohlenstoff (H., TH.). — Silbersalz $Ag_2C_{12}H_{12}O_4$. Krystalle (aus Wasser) (A., M.; H., TH.).

I. (CO_2H; $\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$; $\cdot CH_3$) II. (NO_2; $O_2N\cdot$; $\cdot CO_2H$; $(CH_3)_3C\cdot$; $\cdot CO_2H$) III. ($CH_2\cdot CO_2H$; $Br\cdot$; $\cdot CH_3$; $CH_3\cdot$; $\cdot Br$; $CH_2\cdot CO_2H$)

16. ***4-tert.-Butyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 4-tert.-Butyl-phthalsäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$.

5.6-Dinitro-4-tert.-butyl-phthalsäure $C_{12}H_{12}O_8N_2$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 6.7-Dinitro-5-tert.-butyl-hydrinden mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (NOELTING, *Chim. et Ind.* **6** [1921], 729). — Nadeln. F: 223°.

17. *1.4-Dimethyl-benzol-diessigsäure-(2.5)* $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CH_2\cdot CO_2H)_2$.

3.6-Dibrom-1.4-dimethyl-benzol-diessigsäure-(2.5), 3.6-Dibrom-p-xylol-diessigsäure-(2.5) $C_{12}H_{12}O_4Br_2$, Formel III. *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Dibrom-1.4-dimethyl-2.5-diäthyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,35) auf 140—170°, neben anderen Produkten (PHILIPPI, *A.* **428**, 312). — Gelbliche Nadeln (aus Äther). Zersetzt sich von 180° an unter Dunkelfärbung.

6. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{16}O_4$.

1. *2-Benzyl-butan-dicarbonsäure-(1.4), β-Benzyl-adipinsäure* $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man oxydiert 1-Benzyl-cyclohexanol-(4) in Mengen von nicht mehr als 5 g mit 0,03%iger alkalischer Permanganat-Lösung bei 0°; Ausbeute ca. 35% (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* **60**, 2606). — Krystalle (aus Wasser). F: 110—111°. Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser. — Geht bei der Destillation in das Anhydrid (Syst. Nr. 2479) über. Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit PCl_5 und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol Tetralon-(1)-[β-propionsäure]-(3).

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Öl von wenig angenehmem Geruch. Kp_{14}: 220° (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* **60**, 2606).

2. *1-Phenyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1), Butyl-phenyl-malonsäure* $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot C(CO_2H)_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$.

Amid-nitril, Butyl-phenyl-cyanacetamid $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot C(C_4H_9)(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylcyanessigsäure-amids und Butyljodid in siedendem Alkohol (THOMPSON, BEDELL, BUFFETT, *Am. Soc.* 47, 875). — F: 126°.

3. *1-Phenyl-pentan-dicarbonsäure-(1.2), α-Propyl-α'-phenyl-bernsteinsäure* $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von α-Brom-valeriansäure-äthylester mit Natrium-benzylcyanid in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* 44, 182). — Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 213°. 100 g Wasser von 25° lösen 0,0211 g; löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol, Petroläther und Chloroform.

4. *1-Phenyl-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Äthyl-β-phenäthyl-malonsäure* $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (DOX, *Am. Soc.* **46**, 2845). — Bitter schmeckende Krystalle. F: 125° bis 126°; zersetzt sich bei ca. 160°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthylbromid auf β-Phenäthyl-malonsäure-diäthylester in Natriumäthylat-Lösung erst bei 40°, zuletzt bei Siedetemperatur (DOX, *Am. Soc.* **46**, 2845). — Zähes Öl. Kp_{741}: 314—316°; Kp_2: 148—150°. D^{25}: 1,0382.

5. *3-Methyl-1-phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.1), Isobutyl-phenyl-malonsäure* $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

Amid-nitril, Isobutyl-phenyl-cyanacetamid $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot C(CN)(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Butyl-phenyl-cyanacetamid (s. o.) (THOMPSON, BEDELL, BUFFETT, *Am. Soc.* **47**, 875). — F: 100°.

6. *3-Methyl-1-phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.2), α-Isopropyl-α'-phenyl-bernsteinsäure* $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$ (H 889). *B.* Durch Kochen von α-Brom-isovaleriansäure-äthylester mit Natrium-benzylcyanid in Äther, Kochen des Äthylester-nitrils mit konz. Salzsäure und Erhitzen des entstandenen Nitrils mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* 44, 182). — 100 g Wasser von 25° lösen 0,206 g.

α-Isopropyl-α'-phenyl-bernsteinsäure-α'-nitril, α-Isopropyl-β-phenyl-β-cyan-propionsäure $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$ (H 889). *B.* s. bei der freien Säure. Entsteht ferner durch Kochen von α-Isopropyl-α'-phenyl-bernsteinsäure-dinitril mit wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge oder mit konz. Salzsäure (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* **44**, 182, 184). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 172° (unkorr.) (vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hauptwerk). — Sehr beständig gegen verseifende Mittel; wird erst beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° zur Säure verseift.

α-Isopropyl-α'-phenyl-bernsteinsäure-dinitril, 3-Methyl-1-phenyl-1.2-dicyan-butan $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CH(CN)\cdot CH(CH_3)_2$. Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure oder mit wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge das Mononitril (s. o.) (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* **44**, 184).

7. ***3-Methyl-1-phenyl-butan-dicarbonsäure-(2.2), Isopropyl-benzyl-malonsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH(CH_3)_2$.

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylmalonester und Benzylchlorid oder besser aus Benzylmalonester und Isopropylhalogenid in Natriumäthylat-Lösung (DOX, YODER, *Am. Soc.* 44, 1143). — Siedet unter 12 mm Druck bei 170—180°.

8. ***2-Methyl-4-phenyl-butan-dicarbonsäure-(2.3), α.α-Dimethyl-α'-benzyl-bernsteinsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Das H 889 beschriebene Präparat von MICHEL, SPITZAUER (*M.* 22, 1134) ist als α.α-Dimethyl-β-phenyl-glutarsäure (s. u.) zu formulieren (vgl. MEERWEIN, *J. pr.* [2] 116, 252).

9. ***3-Methyl-2-phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.3), α.α-Dimethyl-β-phenyl-glutarsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der von MICHEL, SPITZAUER (*M.* 22, 1134) als α.α-Dimethyl-α'-benzyl-bernsteinsäure angesehenen Verbindung vom Schmelzpunkt 169° (H 889) zu (vgl. MEERWEIN, *J. pr.* [2] 116, 252). — *B.* Durch Oxydation von δ-Oxo-γ.γ-dimethyl-β-phenyl-n-valeriansäure mit Permanganat in alkal. Lösung (M., *J. pr.* [2] 116, 252). — F: 171—172°.

10. ***3-Methyl-2-phenyl-butan-dicarbonsäure-(1.2), α-Isopropyl-α-phenyl-bernsteinsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C(C_6H_5)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-Isopropyl-α-phenyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-amid $C_{15}H_{21}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C(C_6H_5)(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von α-Isopropyl-α-phenyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-nitril mit konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 389948; *C.* 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1257). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107° [1]). — Gibt beim Schütteln mit Ammoniak [α-Isopropyl-α-phenyl-bernsteinsäure]-imid (Syst. Nr. 3221).

α-Isopropyl-α-phenyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-nitril, β-Phenyl-β-cyan-isocapronsäure-äthylester $C_{15}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C(C_6H_5)(CN)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Isopropylbenzylcyanids und Bromessigester in siedendem Äther (Höchster Farbw., D.R.P. 389948; *C.* 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1257). — Kp_{14}: 175—185°. — Gibt bei Einw. von konz. Schwefelsäure das Amid (s. o.).

11. ***Di-Δ²-cyclopentenyl-malonsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = \left[\begin{array}{l}HC:CH\\ H_2C\cdot CH_2\end{array}\!\!>CH\right]_2 C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit Kaliumhydroxyd erst in siedendem Methanol, dann in Glycerin bei 140° (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 521). — Krystalle (aus Benzol + etwas Äther). F: 184° (Zers.) bei langsamem Erhitzen. Schwer löslich in heißem Benzol. — Geht oberhalb des Schmelzpunkts in Di-Δ²-cyclopentenyl-essigsäure über.

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_4 = (C_5H_7)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Δ²-Cyclopentenyl-malonesters und 3-Chlor-cyclopenten-(1) in Toluol bei 90° (PERKINS, CRUZ, *Am. Soc.* 49, 519). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{20}: 185—186° (P., C.); Kp_{14}: 192—193° (v. BRAUN, MÜNCH, *A.* 465, 64).

7. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{18}O_4$.

1. ***1-Phenyl-hexan-dicarbonsäure-(2.2), Butyl-benzyl-malonsäure*** $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butylmalonester und Benzylchlorid oder besser aus Benzylmalonester und Butylhalogenid in Natriumäthylat-Lösung (DOX, YODER, *Am. Soc.* 44, 1143). — Siedet unter 10 mm Druck bei 177—185°.

2. ***6-Phenyl-hexan-dicarbonsäure-(2.5), α-Methyl-α'-benzyl-adipinsäure*** $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Kochen von 1-Methyl-3-benzyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester mit 10%iger absolutalkoholischer Kalilauge; die beiden Isomeren werden durch fraktionierte Krystallisation getrennt (CORNUBERT, BORREL, *C. r.* 188, 921; *Bl.* [4] 47 [1930], 319). — Krystalle. F: 133—135°. — Gibt beim Behandeln mit Acetanhydrid rasch und quantitativ 1-Methyl-3-benzyl-cyclopentanon-(2).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Krystalle. F: 103—106° (CORNUBERT, BORREL, *C. r.* 188, 921; *Bl.* [4] 47 [1930], 319). — Gibt beim Behandeln mit Acetanhydrid langsam, aber mit guter Ausbeute, 1-Methyl-3-benzyl-cyclopentanon-(2).

[1]) Im Original wird für das Imid derselbe Schmelzpunkt angegeben.

3. ***4-Methyl-1-phenyl-pentan-dicarbonsäure-(1.2), α-Isobutyl-α'-phenyl-bernsteinsäure*** $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 24—30-stdg. Erhitzen des Dinitrils mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130—140° (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* 44, 183, 188). — Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 183,4°. 100 g Wasser von 25° lösen 0,133 g; löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Petroläther und Chloroform.

Dinitril, 4-Methyl-1-phenyl-1.2-dicyan-pentan $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Isovaleraldehyd-cyanhydrin auf Benzylcyanid in Natrium-methylat-Lösung (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* 44, 182). — Krystalle (aus verd. Methanol).

4. ***4-Methyl-1-phenyl-pentan-dicarbonsäure-(2.2), Isobutyl-benzyl-malonsäure*** $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutylmalonester und Benzylchlorid oder besser aus Benzylmalonester und Isobutylhalogenid in Natriumäthylat-Lösung (DOX, YODER, *Am. Soc.* 44, 1143). — Kp_{10}: 177—187°.

5. ***3-Phenyl-hexan-dicarbonsäure-(3.4), α.α'-Diäthyl-α-phenyl-bernsteinsäure*** $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

α.α'-Diäthyl-α-phenyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-nitril $C_{16}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Natrium-äthylphenylacetonitril mit α-Brombuttersäure-äthylester in Äther (Höchster Farbw., D.R.P. 389948; *C.* **1924** II, 890; *Frdl.* **14**, 1258). — Kp_{10}: 180°. — Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf 120° α.α'-Diäthyl-α-phenyl-bernsteinsäure-imid.

6. ***2-Methyl-3-phenyl-pentan-dicarbonsäure-(2.4), α.α.α'-Trimethyl-β-phenyl-glutarsäure*** $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Dilacton nebenstehender Formel (Syst. Nr. 2764) durch Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **116**, 261). — Nadeln und Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 169°.

$C_6H_5 \cdot HC<$ (Formel: CH_3, C, CO, CO, O, $(CH_3)_2C$—CH—O)

8. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{20}O_4$.

1. ***5-Methyl-1-phenyl-hexan-dicarbonsäure-(2.2), Isoamyl-benzyl-malonsäure*** $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

Diäthylester $C_{19}H_{28}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamylmalonester und Benzylchlorid oder besser aus Benzylmalonester und Isoamylhalogenid in Natriumäthylat-Lösung (DOX, YODER, *Am. Soc.* 44, 1143). — Siedet unter 10 mm Druck bei 180—190°.

2. ***2-Methyl-3-phenyl-hexan-dicarbonsäure-(2.4), α.α-Dimethyl-α'-äthyl-β-phenyl-glutarsäure*** $C_{15}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von δ-Oxy-γ.γ-dimethyl-α-äthyl-β-phenyl-valerolacton mit Permanganat (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **116**, 267). — Tafeln (aus Wasser). F: 189,5°.

3. ***3-[2-Methyl-5-isopropyl-phenyl]-propan-dicarbonsäure-(1.1), [2-Methyl-5-isopropyl-β-phenäthyl]-malonsäure*** $C_{15}H_{20}O_4$, Formel I.

I. CH_3; $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$; $CH(CH_3)_2$ II. CH_3; $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$; $CH(CH_3)_2$

Diäthylester $C_{19}H_{28}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-2-[β-brom-äthyl]-4-isopropyl-benzol und Natriummalonester in siedendem Benzol (RUZICKA, MINGAZZINI, *Helv.* **5**, 713). — Dickflüssiges Öl. Kp_{12}: 200—210°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Destillieren der entstandenen Dicarbonsäure im Vakuum γ-[2-Methyl-5-isopropyl-phenyl]-buttersäure.

9. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{22}O_4$.

4-[2-Methyl-5-isopropyl-phenyl]-butan-dicarbonsäure-(2.2), Methyl-[2-methyl-5-isopropyl-β-phenäthyl]-malonsäure $C_{16}H_{22}O_4$, Formel II.

Diäthylester $C_{20}H_{30}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-2-[β-brom-äthyl]-4-isopropyl-benzol und Natrium-methylmalonsäure-diäthylester in

siedendem Benzol, neben anderen Produkten (RUZICKA, SEIDEL, *Helv.* **5**, 372). — Dickflüssiges Öl. Kp_{12}: 205°. — Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung und Destillieren der entstandenen Dicarbonsäure im Vakuum α-Methyl-γ-[2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-buttersäure.

10. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{30}O_4$.

1.10-Dimethyl-5-[γ-methyl-δ-carboxy-γ-butenyl]-6-methylen-dekahydro-naphthalin-carbonsäure-(1), Agathendisäure, Agathsäure $C_{20}H_{30}O_4$, Formel III. Zur Konstitution vgl. RUZICKA, HOSKING, *Helv.* **14** [1931], 207; R., JACOBS, *R.* **57** [1938], 509, 513; R., BERNOLD, TALLICHET, *Helv.* **24** [1941], 223; R., B., *Helv.* **24**, 931, 1167; ZEISS,

III. IV.

Chem. Reviews **42** [1948], 176; R., ZWICKY, JEGER, *Helv.* **31** [1948], 2143. — *V.* Im äther. Auszug von Weichmanilakopal, Hartmanilakopal und Kaurikopal, die von verschiedenen Agathis-Arten abstammen (RUZICKA, HOSKING, *A.* **469**, 152, 154, 156); ältere Literatur über die Harzsäuren der genannten Kopale s. bei R., H., *A.* **469**, 148—152. Isolierung aus den Kopalen: R., H., *A.* **469**, 166—182. — Prismen (aus Methanol). Rhombisch (GOEDHART, *A.* **469**, 182). F: 203—204° (R., H., *A.* **469**, 170). $[\alpha]_D$: +56,1° (Alkohol; p = 3,5) (R., H.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Noragathensäure (S. **374**) (R., H., *A.* **469**, 188). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin oder Platinoxyd in Eisessig oder Essigester Tetrahydroagathendisäure (S. **575**) (R., H., *A.* **469**, 186).

Agathendisäure-dimethylester $C_{22}H_{34}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_{10}H_{12}(CH_3)_2(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Agathendisäure und Methyljodid in siedendem absolutem Äther (RUZICKA, HOSKING, *A.* **469**, 184). — Zähflüssige Masse. $Kp_{0,6}$: 196—198°. Ein von Hartmanilakopal ausgehend gewonnenes Präparat zeigte D_4^{14}: 1,076; n_D^{14}: 1,5178; $[\alpha]_D$: +61,2° (Alkohol; p = 7,3).

11. Dicarbonsäuren $C_{27}H_{44}O_4$.

Dicarbonsäure $C_{27}H_{44}O_4$ ***aus Cholesterin, Dielssäure***, Formel IV, s. 4. Hauptabteilung, Sterine. [GRIMM]

5. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{10}H_8O_4$.

1. *α-Phenyl-äthylen-α.β-dicarbonsäure* $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$.

α-Phenyl-äthylen-α.β-dicarbonsäure-α-amid-β-hydroxylamid, Zimthydroxamsäure-β-carbonsäureamid $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5\cdot C(CO\cdot NH_2):CH\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Kaliummethylat-Lösung auf 3-Nitro-1.4-diphenyl-1-cyan-butadien-(1.3) unter Kühlung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure bei —10° (NEBER, PAESCHKE, *B.* **59**, 2142, 2145). — Gelbe Krystalle mit 1 H_2O. Läßt sich nicht umkrystallisieren; wird beim Kochen mit Aceton und anschließenden Trocknen bei 90° wasserfrei. Die wasserhaltige Substanz verfärbt sich von 170° an und zersetzt sich bei 180—185°. Unlöslich in hydroxylfreien organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Aufnehmen in verd. Sodalösung und sofortigen Ansäuern bei 0° das Anhydrid der Zimthydroxamsäure-β-carbonsäure (Syst. Nr. 4298). Liefert bei kurzem Erwärmen mit verd. Natronlauge auf 70—80° und folgendem Behandeln mit verd. Schwefelsäure bei 0° Phenylmaleinsäure-anhydrid.

2. *β-Phenyl-äthylen-α.α-dicarbonsäure, Benzylidenmalonsäure, Benzalmalonsäure* $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)_2$ (H 891; E I 389). Zur Bildung aus Benzaldehyd, Malonsäure und alkoh. Ammoniak (H 891) vgl. BOEHM, *Ar.* **1929**, 708, 714; vgl. a. RODIONOW, *Am. Soc.* **51**, 851. — Das Ammoniumsalz gibt beim Erhitzen auf 150° Zimtsäure; beim Kochen mit Salzsäure entsteht daneben (nicht charakterisierte) β-Amino-β-phenyl-propionsäure (R.). Beim Erhitzen des Silbersalzes im Vakuum erhält man Phenylacetylen und wenig Zimtsäure (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* **6**, 317 Anm. 1). Benzalmalonsäure liefert bei der Ozonisierung

in Essigester bei —20° und nachfolgenden Spaltung mit Wasser Benzaldehyd bzw. Benzoesäure und Mesoxalsäure (SCHEIBER, HOPFER, *B.* 53, 907). Bei der Einw. von Oxalylchlorid auf das Silbersalz in Benzol entsteht polymeres Benzalmalonsäureanhydrid (s. u.) (ST., SCHN., *Helv.* 6, 319).

Ammoniumsalz. *B.* Aus Benzalmalonsäure und alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur (BOEHM, *Ar.* 1929, 714). Nadeln (aus Alkohol). F: 161—163° (Zers.) (BOEHM), 148° (RODIONOW, *Am. Soc.* 51, 851). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (R.). — Uranylsalz $UO_2C_{10}H_6O_4$. Citronengelbes mikrokrystallinisches Pulver. Bräunt sich bei ca. 250° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 109 [1919], 242, 270). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Wird durch Schwefelammonium zersetzt.

Äthylaminsalz $C_2H_7N + C_{10}H_8O_4$. *B.* Bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit Malonsäure und 15%iger alkoholischer Äthylamin-Lösung (RODIONOW, *Am. Soc.* 51, 851; vgl. BOEHM, *Ar.* 1929, 707). Krystalle (aus Alkohol). F: 163—164° (Zers.) (R.).

Polymeres Benzalmalonsäureanhydrid $(C_{10}H_6O_3)_x$. *B.* Bei mehrstündigem Schütteln von benzalmalonsaurem Silber mit einer Lösung von Oxalylchlorid in Benzol (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* 6, 319). — Schwach gelbliches, sehr hygroskopisches amorphes Pulver (aus Benzol + Petroläther). — Zersetzt sich beim Aufbewahren, auch im zugeschmolzenen Rohr, oder beim Erwärmen auf 50—60° unter Kohlendioxyd-Entwicklung und Bildung harziger Produkte; bei ca. 100° erhält man ein braunes Öl.

Benzalmalonsäure-dimethylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 892; E I 389). Darstellung durch Kochen von Malonsäuredimethylester mit käuflichem, Benzoesäure enthaltendem Benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin in Benzol: ALLEN, SPANGLER, *Org. Synth.* 25 [1945], 43. — Kp_{15}: 174—177° (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2126); Kp_{10}: 169—171°; Kp_2: 143—146° (A., SP.). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium und feuchtem Äther Benzylmalonsäure-dimethylester und geringere Mengen der beiden stereoisomeren 2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetramethylester (S. 735) (BACHÉR, *B.* 61, 545; *J. pr.* [2] 120, 311, 328). Beim Kochen mit 1 Atom Kalium in Toluol in Wasserstoff-Atmosphäre bildet sich eine Kaliumverbindung, die bei der Zersetzung mit verd. Salzsäure in hochschmelzenden 2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetramethylester übergeht (BACHÉR, *J. pr.* [2] 120, 314, 331). Gibt bei Einw. von überschüssiger Salpetersäure (D: 1,49) bei —15° bis —10° ca. 67% 4-Nitro-benzylidenmalonsäure-dimethylester (S. 641) sowie 30% 2-Nitro- und 3% 3-Nitro-benzylidenmalonsäure-dimethylester (nachgewiesen durch Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren) (BAKER, ECCLES, *Soc.* 1927, 2130). Bei der Einw. von Isobutyraldehyd und Natriummethylat-Lösung entsteht [γ-Oxo-β.β-dimethyl-α-phenyl-propyl]-malonsäure-dimethylester (Syst. Nr. 1340) (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 116, 248).

Benzalmalonsäure-diäthylester, Benzalmalonester $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 892; E I 389). Darstellung durch Kochen von Malonester mit käuflichem, Benzoesäure enthaltendem Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin in Benzol: ALLEN, SPANGLER, *Org. Synth.* 25 [1945], 42. — Kp_{14}: 180° (VOGEL, *Soc.* 1928, 1019); Kp_{10}: 179—181°; Kp_4: 140—142° (A., SP.). $D_4^{18,5}$: 1,1049 (unterkühlt); $D_4^{61,4}$: 1,0708; D_4^{84}: 1,0528; Oberflächenspannung bei 19,8° (unterkühlt): 38,70, bei 61,2°: 34,42, bei 84,3°: 32,17 dyn/cm (V., *Soc.* 1928, 2031). $n_D^{18,4}$: 1,5380 (unterkühlt) (V., *Soc.* 1928, 1019). — Reduziert alkoholisch-ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehlingsche Lösung oder Methylenblau (WEST, *J. biol. Chem.* 66, 68). Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther außer Benzylmalonsäure-diäthylester (HENLE, *A.* 348, 29) dl- und meso-2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester (V., *Soc.* 1928, 1019). Liefert beim Kochen mit ca. 1 Mol Phenylnitromethan und Natriumäthylat in 95%igem Alkohol [β-Nitro-α.β-diphenyl-äthyl]-malonsäure-diäthylester und geringe Mengen 3.4.5-Triphenyl-isoxazol (Syst. Nr. 4204); bei längerem Kochen mit 2 Mol Phenylnitromethan entsteht hauptsächlich 3.4.5-Triphenyl-Δ^2-isoxazolinoxyd (Syst. Nr. 4203) neben 3.4.5-Triphenyl-isoxazol, [β-Nitro-α.β-diphenyl-äthyl]-malonsäure-diäthylester und geringen Mengen Stilben (KOHLER, BARRETT, *Am. Soc.* 48, 1772). Benzalmalonester reagiert mit N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin unter Bildung von N.N-Dimethyl-N'-benzyliden-p-phenylendiamin (WAYNE, COHEN, *Soc.* 127, 459).

H 893, Z. 2—3 v. o. statt „6-Oxo-2.4-diphenyl-pyrimidin-dihydrid-carbonsäure-(5)-äthylester“ lies „6-Oxo-2.4-diphenyl-pyrimidin-tetrahydrid-carbonsäure-(5)-äthylester“.

Benzalmalonsäure-di-l-menthylester $C_{30}H_{44}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_{10}H_{19})_2$. *B.* Durch Erhitzen von Malonsäure-di-l-menthylester mit Benzaldehyd und wenig Piperidin auf 100° (WAYNE, COHEN, *Soc.* 127, 459). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94,5—95,5°. — Gibt beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad [α-Anilino-benzyl]-malonsäure-di-l-menthylester $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_{10}H_{19})_2$.

Benzalmalonsäure-mononitril, Benzylidencyanessigsäure, α-Cyan-zimtsäure $C_{10}H_7O_2N = C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$ (H 893; E I 389). *Darst.* Durch Kondensation von Benzaldehyd

mit rohem cyanessigsaurem Akali in verd. Natronlauge oder bei Gegenwart von Anilinhydrochlorid und genügend Salzsäure, um die Hälfte der Cyanessigsäure in Freiheit zu setzen (LAPWORTH, MCRAE, *Soc.* **121**, 1700, 1701). — Leicht löslich in verd. Ammoniak; die Lösung gibt mit überschüssiger Mineralsäure keinen Niederschlag, mit konz. Natronlauge eine Fällung des Natriumsalzes (L., McR.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser bei 0° Benzylcyanessigsäure; bei 45° entsteht eine Verbindung (β.β'-Diphenyl-adipinsäure-dinitril?) vom Schmelzpunkt 171,5° (Prismen aus Alkohol), die beim Kochen mit isoamylalkoholischer Kalilauge Ammoniak abgibt und beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in ein bei 220° schmelzendes Produkt übergeht (BAKER, L., *Soc.* **125**, 2334). Wird durch konz. Schwefelsäure oder rauchende Salzsäure nicht verseift (L., McR.). Gibt mit $NaHSO_3$ eine leicht lösliche, durch Alkali wieder zerlegbare Additionsverbindung (L., McR.). Bei der Umsetzung des Natriumsalzes mit Kaliumcyanid in essigsaurer oder neutraler Lösung und nachfolgenden Hydrolyse erhält man je nach den Reaktionsbedingungen und der Art der Aufarbeitung Phenylbernsteinsäure (L., McR., *Soc.* **121**, 1704, 1705), Phenylbernsteinsäure und [α-Carboxy-benzyl]-malonsäure (L., McR.) oder β.δ-Diphenyl-α.γ.δ-tricyan-n-valeriansäure und eine Verbindung $C_{19}H_{15}N_3$ (s. u.) (HENZE, *J. pr.* [2] **119**, 158, 161); unter den Zwischenprodukten der Reaktion wurde eine Verbindung $C_{10}H_9O_3N$(?) (Nadeln aus Isoamylalkohol; F: 189° [Zers.]) beobachtet (L., McR.). — Pharmakologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 415. — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich in Wasser (LAPWORTH, MCRAE, *Soc.* **121**, 1703).

Verbindung $C_{19}H_{15}N_3$. *B.* Neben β.δ-Diphenyl-α.γ.δ-tricyan-valeriansäure beim Schütteln eines Gemisches aus 50 g α-Cyan-zimtsäure, 11,5 g Natriumhydroxyd, 37,6 g Kaliumcyanid und 300 cm³ Eiswasser und Erwärmen des beim Ansäuern ausfallenden Produkts mit Methanol bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung (HENZE, *J. pr.* [2] **119**, 161). Neben anderen Produkten aus Benzaldehyd, chloressigsaurem Natrium und Kaliumcyanid in Wasser (H., *J. pr.* [2] **118**, 212, 224). — Plättchen (aus Essigester oder Methanol). F: 198° (H., *J. pr.* [2] **119**, 161, 170). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Essigester (H., *J. pr.* [2] **119**, 170). — Färbt sich beim Erwärmen mit Alkalien violett; in Gegenwart von Alkohol entsteht eine indigoblaue Lösung, die an der Luft rotbraun wird und beim Ansäuern Blausäure entwickelt (H., *J. pr.* [2] **119**, 171). Wird durch siedendes Barytwasser zu einer Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ oder $C_{18}H_{16}N_2$ (s. u.) hydrolysiert (H., *J. pr.* [2] **119**, 171). Beim Kochen mit starken Mineralsäuren erhält man eine bei 156° schmelzende Verbindung (Prismen aus Äther; schwer löslich in Sodalösung), die bei kurzem Erwärmen mit Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern in eine Verbindung vom gleichen Schmelzpunkt (Plättchen aus verd. Methanol) übergeht (H., *J. pr.* [2] **119**, 171).

Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ oder $C_{18}H_{16}N_2$. *B.* s. o. — Schwach grünlichblaue Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei ca. 165° rot; zersetzt sich bei 194—197° (HENZE, *J. pr.* [2] **119**, 171).

Benzalmalonsäure-methylester-nitril, Benzylidencyanessigsäure-methylester, α-Cyan-zimtsäure-methylester $C_{11}H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 893). Liefert mit Kaliumcyanid in siedendem wäßrigem Alkohol β-Phenyl-α.β-dicyan-propionsäure-methylester (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* **50**, 2835).

Benzalmalonsäure-äthylester-nitril, Benzylidencyanessigester, α-Cyan-zimtsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Feste Form (H 894; E I 390). Zur Bildung aus der Säure und alkoh. Salzsäure (H 894) vgl. BAKER, LAPWORTH, *Soc.* **127**, 563. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in wäßr. Alkohol + Essigester ein dickflüssiges Öl der Zusammensetzung $C_{24}H_{29}O_4N$, das bei der Spaltung mit alkoh. Salzsäure und weiteren Aufarbeitung in α-Formyl-hydrozimtsäure-äthylester und β-Amino-α-benzyl-propionsäure übergeht (RUPE, PIEPER, *Helv.* **12**, 646; vgl. R., HECKENDORN, *Helv.* **9**, 983); als Nebenprodukt treten geringe Mengen einer Verbindung $C_{24}H_{31}O_4N$ (?) auf, deren Oxalat $2\,C_{24}H_{31}O_4N + H_2C_2O_4$ bei 210° schmilzt (R., HE.). Liefert bei der Ozonisierung in Tetrachlorkohlenstoff bei —20° und nachfolgenden Spaltung mit Wasser Benzaldehyd, Benzoesäure und Mesoxalsäure-äthylester-nitril (SCHEIBER, HOPFER, *B.* **53**, 908). Bei der Einw. von Natriumcyanid in siedendem Alkohol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure entsteht β-Phenyl-α.β-dicyan-propionsäure-äthylester (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* **127**, 563).

Benzalmalonsäure-amid-nitril, Benzylidencyanacetamid, α-Cyan-zimtsäure-amid $C_{10}H_8ON_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CN)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 895). Zur Bildung aus Cyanacetamid und Benzaldehyd vgl. noch DAY, THORPE, *Soc.* **117**, 1468, 1473.

Benzalmalonsäure-dinitril, Benzalmalonitril $C_{10}H_6N_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CN)_2$ (H 895). *B.* Aus Malonitril und Benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin in Alkohol (OESTLING, *Oef. Fi.* **57**, Nr. 11, S. 7; *C.* **1921** I, 613) oder in tert.-Amylalkohol (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* **50**, 2828, 2830). — Krystalle (aus Propylalkohol). F: 88° (OE.), 83,5—84° (korr.) (C., ST.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton und Methylacetat, löslich in höheren Alkoholen, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther (C., ST.). Löst

sich in $NaHSO_3$-Lösung bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen rasch unter Bildung einer Additionsverbindung (C., ST.). — Liefert bei kurzem Kochen mit Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol und Zerlegung des entstandenen Kaliumsalzes mit konz. Salzsäure 2-Phenyl-1.1.2-tricyan-äthan (C., ST., *Am. Soc.* **50**, 2832). — Reizt die Schleimhäute (C., ST., *Am. Soc.* **50**, 2830).

2-Chlor-benzylidenmalonsäure-dinitril $C_{10}H_5N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Aus 2-Chlorbenzaldehyd und Malonitril bei Gegenwart von wenig Piperidin in tert.-Amylalkohol (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* **50**, 2828, 2830). — Krystalle (aus Alkoholen, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 95—96° (korr.). Löst sich leicht in $NaHSO_3$-Lösung. — Pharmakologische Wirkung: C., ST., *Am. Soc.* **50**, 2829.

2-Nitro-benzylidenmalonsäure $C_{10}H_7O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$ (H 895; E I 390). *B.* Durch Umsetzung von [2-Nitro-benzyliden]-anilin mit Malonsäure in Alkohol, Auflösen des entstandenen Anilinsalzes in Sodalösung und Ansäuern mit Salzsäure (BOEHM, *Ar.* **1929**, 709). — F: 161—162° (Zers.). — Saures Kaliumsalz. Blättchen. — Anilinsalz s. bei Anilin, Syst. Nr. 1598.

Dimethylester $C_{12}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* s. u. bei 4-Nitro-benzylidenmalonsäure-dimethylester. Entsteht ferner beim Erwärmen von 2-Nitro-benzaldehyd mit Malonsäure-dimethylester und etwas Piperidin auf 60° (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2127). — F: 65—66°.

Äthylester-nitril, 2-Nitro-benzylidencyanessigsäure-äthylester, 2-Nitro-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{12}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 896). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Essigester + verd. Alkohol 2-Amino-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (RUPE, HECKENDORN, *Helv.* **9**, 985).

3-Nitro-benzylidenmalonsäure $C_{10}H_7O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$ (H 896). *B.* Analog 2-Nitro-benzylidenmalonsäure (s. o.) (BOEHM, *Ar.* **1929**, 710). — Nadeln. F: 209—210° (Zers.).

Dimethylester $C_{12}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* s. u. bei 4-Nitro-benzylidenmalonsäure-dimethylester. Entsteht ferner beim Erwärmen von 3-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure-dimethylester mit wenig Piperidin auf 60° (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2127). — F: 99—100°.

Diäthylester $C_{14}H_{15}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 896). Kinetik der Reaktion mit Brom in monochromatischem Licht (488,5 mμ) in Tetrachlorkohlenstoff: GHOSH, BASU, *J. indian chem. Soc.* **4**, 375—386; *C.* **1928** I, 650; in Schwefelkohlenstoff: GH., B., BHATTACHARYYA, *J. indian chem. Soc.* **5**, 183—190; *C.* **1928** II, 1065.

Dinitril $C_{10}H_5O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und Malonitril bei Gegenwart von wenig Piperidin in Alkohol (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* **50**, 2828). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkoholen). F: 104,5—105° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform und Methylacetat, löslich in höheren Alkoholen, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Wasser. Löst sich leicht in $NaHSO_3$-Lösung. — Reizt zum Niesen.

4-Nitro-benzylidenmalonsäure $C_{10}H_7O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$ (H 897). *B.* Analog 2-Nitro-benzyliden-malonsäure (s. o.) (BOEHM, *Ar.* **1929**, 709). — F: 285—286°. — Saures Kaliumsalz. Nadeln. — Anilinsalz s. bei Anilin, Syst. Nr. 1598.

Dimethylester $C_{12}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben geringeren Mengen 2-Nitro-benzylidenmalonsäure-dimethylester und wenig 3-Nitro-benzylidenmalonsäure-dimethylester beim Eintragen von Benzalmalonsäure-dimethylester in 10 Tle. Salpetersäure (D: 1,49) bei —15° bis —10° (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2130). Durch Erhitzen von 4-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure-dimethylester auf 60° bei Gegenwart von Piperidin (B., E., *Soc.* **1927**, 2126). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 136—137°.

3. ***β-[2-Carboxy-phenyl]-acrylsäure, Zimtsäure-carbonsäure-(2), 2-Carboxy-zimtsäure*** $C_{10}H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 898; E I 390). *B.* Bei der Oxydation von β-Naphthol oder von 1-Benzolazo-naphthol-(2) mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (BIGIAVI, CERCHIAI, *R. A. L.* [5] **31** II, 28). Bei der Verseifung von 2-Carboxy-zimtsäurenitril mit siedender verdünnter Natronlauge (BECKMANN, LIESCHE, *B.* **56**, 7; EDWARDS, *Soc.* **1926**, 816). — Prismen (aus Alkohol). F: 205° (ROWE, HAIGH, PETERS, *Soc.* **1936**, 1104), 203° (BÖESEKEN, SLOOFF, *R.* **49** [1930], 100; NEUNHÖFFER, KÖLBEL, *B.* **68** [1935], 258), 200° (BI., CE., *R. A. L.* [5] **31** II, 28), 197° (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2576), 184° (BE., L.), 183—184° (EHRLICH, BENEDIKT, *M.* **9** [1888], 528; BÖE., v. KÖNIGSFELDT, *R.* **54** [1935], 314). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam β-[2-Carboxy-phenyl]-propionsäure (BE., L., *B.* **56**, 7; TI., *Soc.* **1928**, 2576).

2-Carboxy-zimtsäurenitril, Zimtsäurenitril-carbonsäure-(2) $C_{10}H_7O_2N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CN$. Diese Konstitution kommt vielleicht der Verbindung $C_{10}H_7O_2N$ aus 4-Nitro-benzol-diazocyanid-(1) und β-Naphthol (H **16**, 56) zu (BECKMANN, LIESCHE, *B.* **56**, 8). — *B.* Beim Behandeln von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) mit Acetanhydrid und Chlorwasserstoff in Eisessig in der Kälte (BE., L., *B.* **56**, 6) oder mit Benzolsulfochlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (BE., L.). Beim Kochen von Zimtsäurenitril-carbonsäurechlorid-(2) (E I 390) mit Wasser (BE., L., *B.* **56**, 6). Durch Verdampfen einer Lösung von [Phthalidyl-(3)]-essigsäure-nitril in Natronlauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts im Vakuum auf 200° (EDWARDS, *Soc.* **1926**, 816). — Hellgelbes mikrokrystallinisches Pulver (aus Wasser). F: 179° (BE., L.), 169° bis 172° (E.). — Natriumsalz. Schwer löslich in verd. Alkohol (BE., L.). — Kaliumsalz. Schwer löslich in verd. Alkohol (BE., L.). — Silbersalz $AgC_{10}H_6O_2N$. Lichtempfindlicher Niederschlag (aus wäßrig-alkoholischem Ammoniak) (BE., L.). — Bariumsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol) (BE., L.).

Niedrigschmelzende 2-Cyan-zimtsäure $C_{10}H_7O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Wird von EDWARDS (*Soc.* **1926**, 814) als Derivat der cis-Zimtsäure („o-Cyan-allozimtsäure") angesehen. — *B.* Durch Erwärmen von niedrigerschmelzendem [1-Nitroso-naphthyl-(2)]-benzolsulfonat (Syst. Nr. 1520) mit 8%iger Natronlauge auf 60° (EDWARDS, *Soc.* **1926**, 815). Durch Erwärmen von 1-Nitroso-naphthol-(2) (E II 7, 647) mit Natronlauge auf 70—80°, Eintragen von p-Toluolsulfochlorid und kurzes Erhitzen auf 100° (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 411955; *C.* **1925** II, 93; *Frdl.* **15**, 263; vgl. a. E., *Soc.* **1926**, 815; DAVIES, POOLE, *Soc.* **1927**, 2662). — Nadeln (aus Wasser). F: 137° (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER; E.; D., P.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bei 1 mm Druck in die hochschmelzende Form und geringe Mengen anderer Produkte über (D., P., *Soc.* **1927**, 2663). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in Sodalösung an Bleielektroden 2-Cyan-hydrozimtsäure (E., *Soc.* **1926**, 816). Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf 90—95° nicht näher beschriebenes Zimtsäure-carbonsäureamid-(2) $H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$, das beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung in 2-Amino-zimtsäure (F: 158°) übergeht (I. G. Farbenind., D.R.P. 440052; *C.* **1927** I, 1526; *Frdl.* **15**, 262). Bei mehrstündigem Kochen mit 30%iger Schwefelsäure erhält man [Phthalidyl-(3)]-essigsäure (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D.R.P. 416073; *C.* **1925** II, 1806; *Frdl.* **15**, 267). Beim Kochen mit 10%iger Natronlauge entsteht Phthalimidin-essigsäure-(3) (Syst. Nr. 3366) (ROWE, HAIGH, PETERS, *Soc.* **1936**, 1101, 1104; vgl. EDWARDS, *Soc.* **1926**, 816).

Hochschmelzende 2-Cyan-zimtsäure $C_{10}H_7O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 898; E I 390). *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Nitroso-naphthols-(2) [Naphthochinon-(1.2)-oxims-(1)] bei 2-stdg. Erhitzen mit Nitrobenzol auf 205°; Ausbeute ca. 36% (DAVIES, POOLE, *Soc.* **1927**, 2661). Beim Erhitzen der niedrigschmelzenden 2-Cyan-zimtsäure über den Schmelzpunkt bei 1 mm Druck (D., P., *Soc.* **1927**, 2663). Durch Erwärmen von höherschmelzendem [1-Nitroso-naphthyl-(2)]-benzolsulfonat (Syst. Nr. 1520) mit 8%iger Natronlauge auf 60° (EDWARDS, *Soc.* **1926**, 815). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 256° (Zers.) (E.; D., P.). Sublimiert fast unzersetzt bei 225° und 1 mm Druck (D., P.). — Gibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge Phthalimidin-essigsäure-(3) (ROWE, HAIGH, PETERS, *Soc.* **1936**, 1101, 1104; vgl. dazu E., *Soc.* **1926**, 816). Wird von kalter konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen (D., P.).

2-Cyan-zimtsäure-chlorid $C_{10}H_6ONCl = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmen von niedrigschmelzender 2-Cyan-zimtsäure (s. o.) mit Thionylchlorid (DAVIES, POOLE, *Soc.* **1927**, 2663). — Nadeln (aus Benzin). F: 50°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Dichloräthylen, schwer in kaltem Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Methanol oder Alkohol die entsprechenden Ester der [Phthalidyl-(3)]-essigsäure.

Zimtsäurenitril-carbonsäureamid-(2) $C_{10}H_8ON_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CN$. *B.* Aus Zimtsäurenitril-carbonsäurechlorid-(2) (E I 390) und Ammoniak in Äther (BECKMANN, LIESCHE, *B.* **56**, 6). — Krystalle (aus Benzol). F: 207°.

4. ***β-[3-Carboxy-phenyl]-acrylsäure, Zimtsäure-carbonsäure-(3), 3-Carboxy-zimtsäure*** $C_{10}H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (E I 391). *B.* Aus Isophthalaldehydsäure und Malonsäure in Eisessig oder Pyridin (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2580). — Nadeln. F: 275° (korr.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung β-[3-Carboxy-phenyl]-propionsäure.

5. ***β-[4-Carboxy-phenyl]-acrylsäure, Zimtsäure-carbonsäure-(4), 4-Carboxy-zimtsäure*** $C_{10}H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 898; E I 391). *B.* Aus Terephthalaldehydsäure und Malonsäure in Eisessig oder Pyridin (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2581). — Pulver. Sublimiert bei ca. 350°; F: 358° (Zers.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung β-[4-Carboxy-phenyl]-propionsäure.

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 52° (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2581).

2. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{10}O_4$.

1. ***3-Phenyl-propen-(2)-dicarbonsäure-(1.2), Benzylidenbernsteinsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Höherschmelzende Form, γ-Phenyl-itaconsäure (H 899; E I 391). *B.* In ca. 35%iger Ausbeute bei 3-stdg. Kochen von Bernsteinsäure-diäthylester mit 1 Mol Benzaldehyd und 2,5 Mol alkoholfreiem Natriumäthylat in Äther (STOBBE, LJUNGREN, FREYBERG, *B.* **59**, 270, 271).

2. ***3-Phenyl-propen-(2)-dicarbonsäure-(1.1), Styrylmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, Styrylcyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 901). Auffassung als Gleichgewichtsgemisch mit untergeordneten Mengen β-Phenäthyliden-cyanessigsäure-äthylester: LINSTEAD, WILLIAMS, *Soc.* **1926**, 2740. — *B.* Aus Phenylacetaldehyd und Cyanessigester in Gegenwart von Diäthylamin bei Zimmertemperatur; mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel entsteht β-Oxy-γ-phenyl-α-styryl-butyronitril(?) als Nebenprodukt (L., W., *Soc.* **1926**, 2745). — Bewegliches Öl. Wird beim Aufbewahren zähflüssig. Kp_{16}: 192°. $D_4^{17,5}$: 1,0912. $n_D^{17,5}$: 1,5364. — Ist beständig gegen Ozon und alkal. Permanganat-Lösung. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht Benzoesäure. Umwandlung in γ-Phenyl-α-cyan-butyrolacton (H 901—902) erfolgt auch bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure und bei Versuchen zur Methylierung in Gegenwart von fein verteiltem Natrium in Äther. Beim Behandeln mit Cyanessigester und alkoh. Ammoniak bei 0° erhält man das Monoammoniumsalz des 2.6-Dioxy-4-benzyl-3.5-dicyan-pyridins und je nach den Bedingungen wechselnde Mengen γ-Phenyl-α-cyan-butyramid und Cyanacetamid.

Amid-nitril, Styrylcyanessigsäure-amid $C_{11}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. Vgl. dazu den nachstehenden Artikel.

3. ***3-Phenyl-propen-(1)-dicarbonsäure-(1.1), β-Phenäthyliden-malonsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CO_2H)_2$.

Amid-nitril, β-Phenäthyliden-cyanacetamid, γ-Phenyl-α-cyan-crotonsäure-amid $C_{11}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. Ist in Analogie zu den Betrachtungen von LINSTEAD, WILLIAMS (*Soc.* **1926**, 2740) vielleicht als Styrylcyanessigsäure-amid $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ zu formulieren. — *B.* Beim Schütteln von Cyanacetamid und Phenylacetaldehyd in verd. Alkohol in Gegenwart von wenig Kalilauge oder Piperidin, neben wenig β-Benzyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-diamid (KON, STEVENSON, *Soc.* **119**, 93; ST., THORPE, *Soc.* **121**, 1720). — Krystalle (aus Alkohol). F: 207° (ST., TH.).

4. ***4-Methyl-benzylidenmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (CHRZASZCZEWSKA, *Roczniki Chem.* **5**, 61; *C.* **1926** II, 2905). — Krystalle (aus Wasser). F: 184—185° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd und Malonsäure-diäthylester in Gegenwart von Piperidin (CHRZASZCZEWSKA, *Roczniki Chem.* **5**, 59; *C.* **1926** II, 2905). — Rhomben. F: 46—47°. D_4^{45}: 1,0559; D_4^{50}: 1,0511. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

5. ***3-Phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot HC\langle{}^{CH \cdot CO_2H}_{CH \cdot CO_2H}$. cis-Form (H 903). F: 175—176° (HAERDI, THORPE, *Soc.* **127**, 1243). — Liefert bei längerer Einw. von überschüssigem Brom in wäßr. Lösung bei 50° im Tageslicht 1-Brom-3-phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (FEIST, CHEN, *B.* **59**, 2708). Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von PCl_5 und 1 Mol Brom bei 125—140° im Bogenlicht und Eintragen des Reaktionsprodukts in kaltes Methanol 1-Brom-3-phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-monomethylester und -dimethylester (H., TH.); bei Anwendung von 2 Mol Brom und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser bildet sich wahrscheinlich 1-Brom-3-phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (H., TH.; vgl. dazu F., CH.); aufeinanderfolgende Einw. von PCl_5, Behandlung mit 1 Mol Brom in Gegenwart von Jod und Eisenspänen bei 120—130° und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit kaltem Methanol führt zu einem amorphen Produkt der annähernden Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_4Br_2$(?) (H., TH.).

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot C_3H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 904). Bei Einw. von überschüssigem Brom bei 180° in Gegenwart von PCl_5, Jod und Eisen wird weniger als 1 Atom Brom eingeführt (FEIST, CHEN, *B.* **59**, 2708).

1-Brom-3-phenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $C_{11}H_9O_4Br = C_6H_5\cdot HC\langle{}^{CBr\cdot CO_2H}_{CH\cdot CO_2H}$. *B.* Aus 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Wasser bei 50° im Tageslicht (FEIST, CHEN, *B.* **59**, 2708) oder durch aufeinanderfolgende Einw. von PCl_5 und 2 Mol Brom im Bogenlicht bei 125—140° und Eingießen des Reaktionsprodukts in Wasser (HAERDI, THORPE, *Soc.* **127**, 1244). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 227—228° (H., TH.), 226° (F., CH.). Löslich in Alkohol, Methanol, Eisessig, Aceton und Essigester, sehr schwer löslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Ligroin (F., CH.). — Liefert bei der Reduktion mit 4%igem Natriumamalgam 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (F., CH.). Bleibt bei mehrstündigem Kochen mit 50%iger alkoholischer oder wäßriger Kalilauge unverändert (F., CH.). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht 3-Phenyl-cyclopropanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2) (F., CH.).

Monomethylester $C_{12}H_{11}O_4Br = C_6H_5\cdot HC\langle{}^{CBr\cdot CO_2H}_{CH\cdot CO_2\cdot CH_3}$ oder $C_6H_5\cdot HC\langle{}^{CBr\cdot CO_2\cdot CH_3}_{CH\cdot CO_2H}$. *B.* Neben dem Dimethylester durch aufeinanderfolgende Einw. von PCl_5 und 1 Mol Brom auf 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) im Bogenlicht bei 125—140° und Eingießen des Reaktionsprodukts in kaltes Methanol (HAERDI, THORPE, *Soc.* **127**, 1244). — F: 175—176°. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer oder alkoholischer Kalilauge 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2).

Dimethylester $C_{13}H_{13}O_4Br = C_6H_5\cdot HC\langle{}^{CBr\cdot CO_2\cdot CH_3}_{CH\cdot CO_2\cdot CH_3}$. *B.* s. o. beim Monomethylester. — Öl. Erstarrt in Kältemischung und wird bei Zimmertemperatur wieder flüssig (HAERDI, THORPE, *Soc.* **127**, 1244). Zersetzt sich bei der Destillation.

3. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_4$.

1. ***4-Phenyl-buten-(1 oder 2)-dicarbonsäure-(1.3), α(oder γ)-Benzyl-glutaconsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Niedrigerschmelzende Form (E I 392).

E I 392, Textzeile 17—16 v. u. streiche die Worte „löst 6-Chlor-3(oder 5)-benzyl-pyron-(2) in Kalilauge oder man“.

2. ***4-Phenyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$.

a) Niedrigerschmelzende Form, [β-Phenäthyl]-maleinsäure, Formel I. *B.* Durch Behandlung von γ-Phenyl-α-acetonyliden-buttersäure mit alkal. Hypochlorit-Lösung und Reduktion des überschüssigen Hypochlorits mit Arsen(III)-oxyd (CORDIER, *C. r.* **186**, 870, 871; *A. ch.* [10] **15** [1931], 250); bei der Reduktion des Hypochlorits mit $NaHSO_3$ entsteht daneben wenig [β-Phenäthyl]-fumarsäure (C.). Läßt sich als schwer lösliches Mononatriumsalz isolieren (C.). — F: 104°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Benzol. — Lagert sich bei der Einw. von Sulfit in geringem Umfang in [β-Phenäthyl]-fumarsäure um; verbindet sich teilweise mit Sulfit zu einer Sulfonsäure. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam [β-Phenäthyl]-bernsteinsäure. Liegt in saurer Lösung bereits teilweise als [β-Phenäthyl]-maleinsäureanhydrid (Syst. Nr. 2480) vor. Das Anhydrid entsteht quantitativ beim Behandeln mit Acetanhydrid bei 100°. — Mononatriumsalz. Sehr schwer löslich in Wasser.

I. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H$ / $HC\cdot CO_2H$ (C=C) II. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H$ / $HO_2C\cdot CH$ (C=C)

b) Höherschmelzende Form, [β-Phenäthyl]-fumarsäure, Formel II. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — F: 202° (CORDIER, *C. r.* **186**, 871; *A. ch.* [10] **15** [1931], 259). Leicht löslich in Äther und Alkohol, löslich in siedendem Benzol; in Wasser viel schwerer löslich als [β-Phenäthyl]-maleinsäure. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam [β-Phenäthyl]-bernsteinsäure. Gibt kein Anhydrid.

*3. ***4-Phenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.1), δ-Phenyl-β-butylen-α.α-dicarbonsäure***, Δβ-Dihydro-cinnamylidenmalonsäure $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH(CO_2H)_2$ (H 905). Zur Darstellung durch Reduktion von Cinnamylidenmalonsäure mit Natriumamalgam vgl. QUICK, *J. biol. Chem.* **80**, 517; STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* **56**, 707. v. AUWERS, MÜLLER (*A.* **484**, 174) erhielten nach diesem Verfahren nur geringe Mengen. — Liefert beim Aufbewahren mit Bromwasserstoff in Eisessig γ-Benzyl-butyrolacton-α-carbonsäure (Syst. Nr. 2619) (v. AU., M., *A.* **484**, 175). Während beim Erhitzen mit unverdünntem Pyridin 4-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) entsteht (RIIBER, *B.* **38** [1905], 2743), erhält man

beim Kochen mit 5%igem wäßrigem Pyridin 4-Phenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1) und geringere Mengen 4-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) (ST., SCH., *B.* **56**, 708).

4. ***4-Phenyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

3.4-Dibrom-4-phenyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester, Cinnamylidenmalonsäure-dimethylester-γ.δ-dibromid $C_{14}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 905). Liefert beim Kochen mit Kaliumacetat in absol. Alkohol γ-Brom-cinnamylidenmalonsäure-dimethylester (S. 649) (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* **434**, 181).

5. ***2-Phenyl-buten-(1 oder 2)-dicarbonsäure-(1.3), α (oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot C(CH_3):C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. a. die E II 2, 648 Anm. 1 zitierte Literatur. Die von THORPE, WOOD (*Soc.* **103** [1913], 1575; **123**, 62, 63) beschriebenen Formen vom Schmelzpunkt 120° und vom Schmelzpunkt 108° (E I 393) konnten nicht wieder erhalten werden (FEIST, *A.* 428, 36, 37, 47; GIDVANI, KON, *Soc.* **1932**, 2444); nach FEIST haben Gemische der bei 151° und 155° schmelzenden Formen vorgelegen.

a) ***trans-α-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure vom Schmelzpunkt 155°*** $C_{12}H_{12}O_4 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H\\ \quad\ \ \Vert\\ HO_2C\cdot CH\end{array}$ (E I 393). Zur Konstitution vgl. GIDVANI, KON, *Soc.* **1932**, 2444. — *B.* Entsteht bei der Verseifung von festem α-Methyl-β-phenyl-α-carboxy-glutaconsäure-triäthylester („β-Phenyl-α-butylen-α.γ.γ-tricarbonsäure-triäthylester") mit alkoh. Kalilauge (vgl. E I 393) als Hauptprodukt, neben geringeren Mengen der Isomeren vom Schmelzpunkt 151° (FEIST, *A.* **428**, 47, 49; GIDVANI, KON, *Soc.* **1932**, 2444) und vom Schmelzpunkt 131° (G., K., *Soc.* **1932**, 2448). Neben überwiegenden Mengen des bei 151° schmelzenden Isomeren bei der Verseifung von flüssigem α-Methyl-β-phenyl-α-carboxy-glutaconsäure-triäthylester mit alkoh. Kalilauge (F.). Trennung der Isomeren erfolgt über die Bariumsalze (F.; G., K.); als Ausgangsmaterial können auch Gemische von festem und flüssigem α-Methyl-β-phenyl-α-carboxy-glutaconsäure-triäthylester dienen (F.; G., K.). — F: 155° (F.; G., K.). Gibt mit dem bei 151° schmelzenden Isomeren starke Schmelzpunktsdepression (F.). — Geht nach FEIST (*A.* **428**, 49; vgl. a. G., K., *Soc.* **1932**, 2445) durch Einw. von Alkali leicht in das bei 151° schmelzende Isomere über. Liefert bei der Ozonspaltung unter verschiedenen Bedingungen Benzoesäure, Oxalsäure, Essigsäure, Kohlendioxyd und geringe Mengen Ketone (F., *A.* **428**, 51).

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot C_3H_2(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure (F: 155°) durch Kochen des Silbersalzes mit Äthyljodid in Äther (GIDVANI, KON, *Soc.* **1932**, 2448). Aus der Kaliumverbindung des β-Phenyl-glutaconsäure-diäthylesters und überschüssigem Methyljodid in siedendem Äther (GIDVANI, KON, *Soc.* **1932**, 2449). — Kp_{5-6}: 165—166°; D_4^{20}: 1,0838; n_D^{20}: 1,5158 (Präparat aus Methylphenylglutaconsäure vom Schmelzpunkt 155°) (G., K.). — Liefert beim Ozonisieren in Äthylacetat bei 0° und Zersetzen des Ozonids mit Wasser Glyoxylsäure-äthylester, α-Benzoyl-propionsäure-äthylester, Oxalsäure, Propionsäure, Benzoesäure und sehr geringe Mengen Benzoylessigester (?).

Ein von FEIST (*A.* 428, 51) durch Kochen der Säure mit alkoh. Schwefelsäure erhaltener Diäthylester (Kp_{14}: 191—192°) war nicht einheitlich (F.; GIDVANI, KON, *Soc.* **1932**, 2444).

b) ***cis-α-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure vom Schmelzpunkt 131°*** $C_{12}H_{12}O_4 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H\\ \quad\ \ \Vert\\ HC\cdot CO_2H\end{array}$. Zur Konstitution vgl. GIDVANI, KON, *Soc.* **1932**, 2445. — *B.* s. bei dem Isomeren vom Schmelzpunkt 155°. — Krystalle (aus Benzol). F: 130—131° (G., K., *Soc.* **1932**, 2448). — Wird bei Ultraviolettbestrahlung nicht umgelagert. Ist gegen Alkalien beständig. Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid dasselbe Anhydrid wie das bei 151° schmelzende Isomere.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot C_3H_2(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Kp_4: 159°; erstarrt beim Aufbewahren zu einem geringen Teil (GIDVANI, KON, *Soc.* **1932**, 2449). — Gibt bei der Ozonspaltung α-Benzoyl-propionsäure-äthylester, Benzoesäure, Propionsäure und Oxalsäure sowie Spuren von Benzoylessigester.

c) ***cis-γ-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure vom Schmelzpunkt 151°*** $C_{12}H_{12}O_4 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ \quad\ \ \Vert\\ CH_3\cdot C\cdot CO_2H\end{array}$. Zur Konstitution vgl. FEIST, *A.* **428**, 32, 33; GIDVANI, KON, *Soc.* **1932**, 2444. — *B.* s. bei dem Isomeren vom Schmelzpunkt 155°. Entsteht ferner beim Kochen von cis-γ-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2480) mit Wasser (FEIST,

A. 428, 50; GIDVANI, KON, *Soc.* **1932**, 2444). — Krystalle (aus Benzol). F: 151° (F., *A.* **428**, 49; G., K.). — Geht nach FEIST (*A.* 428, 49) bei der Einw. von konz. Salzsäure zu einem geringen Teil in das bei 155° schmelzende Isomere über. Verhält sich gegen Ozon wie das bei 155° schmelzende Isomere (F., *A.* 428, 51). Gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid cis-γ-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure-anhydrid (F., *A.* 428, 50). — Bariumsalz. Löslich in 25 Tln. kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser (F., *A.* 428, 37).

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot C_3H_2(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der cis-γ-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure vom Schmelzpunkt 151° und Äthyljodid in siedendem Äther (GIDVANI, KON, *Soc.* **1932**, 2449). — Kp_5: 163°. D_4^{20}: 1,0982; n_D^{20}: 1,5292. — Gibt beim Behandeln mit Ozon in Essigester ein Ozonid, das einen bei 150° schmelzenden festen Anteil abscheidet; bei der Zersetzung mit Wasser geben die festen und die flüssigen Anteile Brenztraubensäure-äthylester, Benzoylessigsäure und geringe Mengen Oxalsäure.

Ein von FEIST (*A.* **428**, 56) durch Kochen der Säure (F: 151°) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure erhaltener Diäthylester (Kp_{53}: 220°; Kp_{40}: 214°; Kp_{16}: 184—185°) war nicht einheitlich (F.; GIDVANI, KON, *Soc.* **1932**, 2444).

6. ***1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2), Tetralin-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{12}H_{12}O_4$, Formel I. cis-Form. *B.* Durch Reduktion von 3.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 142). Aus Tetralin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (Syst. Nr. 2480) durch Behandeln mit Natronlauge und Salzsäure (v. AU., M.). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen allmählich von 173° an, bei raschem Erhitzen bei 193°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in kaltem Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, schwer in Benzol. — Geht beim Erhitzen auf 190—200° im Wasserstoffstrom unter 15—20 mm Druck oder beim Kochen mit Acetylchlorid in das Anhydrid über. Verkohlt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160—190°.

7. ***1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), Tetralin-dicarbonsäure-(1.8), Tetrahydronaphthalsäure*** $C_{12}H_{12}O_4$, Formel II (H 908; E I 393). Geht beim Aufbewahren in Eisessig teilweise in das Anhydrid (Syst. Nr. 2480) über (CASARES, RANEDO, *An. Soc. españ.* **20**, 519, 520; *C.* **1924** I, 319). Gibt bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platin in Eisessig unter wiederholtem Schütteln mit Luft nicht ganz einheitliche Dekahydronaphthalsäure.

Dimethylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_{10}H_{10}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Tetrahydronaphthalsäure durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure oder durch Behandlung des Silbersalzes mit Methyljodid (CASARES, RANEDO, *An. Soc. españ.* **20**, 525; *C.* **1924** I, 319). Durch Hydrierung von Naphthalsäure-dimethylester (S. 652) in Gegenwart von Platin in Eisessig (C., R., *An. Soc. españ.* **20**, 525; *C.* **1924** I, 319). — Krystalle (aus Methanol). F: 74°.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_{10}H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethylester (CASARES, RANEDO, *An. Soc. españ.* **20**, 525; *C.* **1924** I, 319). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 52°. Kp_{17}: 193°. Leicht löslich in Aceton, Äther, Petroläther und Alkohol.

I. C_6H_4 mit $CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$ / $CH_2 \cdot CH_2$ II. $C_6H_3(CO_2H)$ mit $CH(CO_2H) \cdot CH_2$ / $CH_2 \cdot CH_2$ III. C_6H_4 mit $CH_2 \cdot C(CO_2H)_2$ / $CH_2 \cdot CH_2$

8. ***1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(2.2), Tetralin-dicarbonsäure-(2.2)*** $C_{12}H_{12}O_4$, Formel III. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit Alkalilauge (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* **56**, 2151). — Krystallpulver (aus Äther + Petroläther). F: 176° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Petroläther und kaltem Wasser. — Liefert beim Schmelzen 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2).

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_{10}H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Homo-o-xylylenbromid $CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (E II 5, 308) und einer alkoh. Lösung von 2 Atomen Natrium und 1 Mol Malonester (v. BRAUN, ZOBEL, *B.* **56**, 2151). — Öl. Kp_{13}: 180°.

9. ***Dicyclopentadien-dicarbonsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_{10}H_{10}(CO_2H)_2$ (H 909; E I 394). Zur Konstitution vgl. die Angaben bei Dicyclopentadien, E II 5, 391.

4. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{14}O_4$.

1. ***2-Phenyl-penten-(3)-dicarbonsäure-(1.5)*** $C_{13}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben β-Styryl-glutarsäure (S. 647) bei der Kondensation von Zimtaldehyd mit 2 Mol Malonester in Gegenwart von Diäthylamin und Verseifung des

Reaktionsprodukts (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 444). — Gibt beim Ozonisieren und Zersetzen des Reaktionsprodukts Phenylbernsteinsäure.

2. ***2-Styryl-propan-dicarbonsäure-(1.3), β-Styryl-glutarsäure*** $C_{13}H_{14}O_4$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H 909). *B.* s. im vorangehenden Artikel (vgl. STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 444).

Dimethylester $C_{15}H_{18}O_4$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 909). Liefert beim Behandeln mit Oxalsäure-dimethylester und festem Natriummethylat in absol. Äther und Erwärmen des Reaktionsprodukts auf 130° 2-Styryl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 445).

3. ***2-Methyl-4-phenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.3), β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäure*** $C_{13}H_{14}O_4$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. cis-Form, „normale β-Methyl-α-benzyl-glutaconsäure" (E I 394). Zur Konstitution vgl. a. E II 2, 648 Anm. 1. — Läßt sich von trans-β-Methyl-α-benzyl-glutaconsäure, die bei der Darstellung aus Isodehydracetsäureester nebenher entsteht, mit Hilfe der Bariumsalze trennen (FEIST, RAUTERBERG, *B.* 55, 3701). — Bei der Einw. von Ozon auf die Suspension in Essigester und nachfolgenden Zersetzung mit Wasser entstehen Phenylbrenztraubensäure und Acetessigsäure bzw. Aceton + Kohlendioxyd.

Diäthylester $C_{17}H_{22}O_4$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid in siedendem Äther (KON, WATSON, *Soc.* 1932, 8). — Öl. Kp_{18}: 193° (BLAND, THORPE, *Soc.* 101 [1912], 1744); Kp_{10}: 191° (K., W., *Soc.* 1932, 8). D_4^{20}: 1,0702; n_D^{20}: 1,5090 (K., W.). — Liefert bei der Ozonisierung in Essigester und nachfolgenden Zersetzung mit Wasser Phenylbrenztraubensäure-äthylester und Acetessigester (FEIST, RAUTERBERG, *B.* 55, 3702; K., W., *Soc.* 1932, 2, 8).

4. ***2-Methyl-4-phenyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.3), β-Methyl-α-benzyl-glutaconsäure*** $C_{13}H_{14}O_4$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. trans-Form, „labile trans-β-Methyl-α-benzyl-glutaconsäure" (E I 394). Zur Konstitution vgl. a. E II 2, 648 Anm. 1. — Trennung von cis-β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäure (s. o.) kann mit Hilfe der Bariumsalze erfolgen (FEIST, RAUTERBERG, *B.* 55, 3701). — Bei der Ozonisierung in Essigester und nachfolgenden Zersetzung mit Wasser wurden Essigsäure, Benzylaceton und Benzoesäure erhalten (F., R., *B.* 55, 3703).

Diäthylester $C_{17}H_{22}O_4$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid in siedendem Äther (KON, WATSON, *Soc.* 1932, 7). Bei der Einw. von Benzylchlorid und Natriumäthylat-Lösung auf Isodehydracetsäureäthylester (FEIST, RAUTERBERG, *B.* 55, 3701; KON, WATSON, *Soc.* 1932, 6; vgl. BLAND, THORPE, *Soc.* 101 [1911], 1743). — Kp_{13}: 195°; D_4^{20}: 1,0643; n_D^{20}: 1,5085 (K., W.). — Bei der Ozonisierung in Essigester und nachfolgenden Zersetzung mit Wasser erhielten KON, WATSON Oxalsäure, α-Benzyl-acetessigsäure-äthylester und nur sehr geringe Mengen Acetessigester und Phenyl-brenztraubensäure-äthylester; FEIST, RAUTERBERG (*B.* 55, 3704) erhielten aus Ester nicht angegebener Darstellungsart (unmittelbar aus Isodehydracetsäureester gewonnen?) vorwiegend Acetessigester und Phenylbrenztraubensäure-äthylester neben Benzoesäure und Essigsäure.

5. ***2-Phenyl-penten-(4)-dicarbonsäure-(1.2), α-Allyl-α-phenyl-bernsteinsäure*** $C_{13}H_{14}O_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_2:CH\cdot CH_2}\!>\!C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-Allyl-α-phenyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-amid $C_{15}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5\cdot C(C_3H_5)(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von α-Allyl-α-phenyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-nitril in kalte konzentrierte Schwefelsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 389948; *C.* 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1257). — F: 98°. — Gibt beim Schütteln mit verd. Natronlauge [α-Allyl-α-phenyl-bernsteinsäure]-imid (Syst. Nr. 3222).

2-Phenyl-2-cyan-penten-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester, α-Allyl-α-phenyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-nitril $C_{15}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5\cdot C(C_3H_5)(CN)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der durch Einw. von Natriumamid in Äther erhaltenen Natriumverbindung des Allylbenzylcyanids und Bromessigsäure-äthylester in siedendem Äther (Höchster Farbw., D.R.P. 389948; *C.* 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1257). — Kp_{12}: 170—173°.

6. ***1-Methyl-1-benzyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_{13}H_{14}O_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CH_2}{CH_3}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CO_2H}{CH\cdot CO_2H}$.

a) ***cis-Form*** $C_{13}H_{14}O_4$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_3H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Hydrolyse des Imids (Syst. Nr. 3222) mit Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1832). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179—180°; zersetzt sich bei 185°. — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid das Anhydrid (Syst. Nr. 2480).

b) ***trans-Form*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_3H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Hydrolyse des Dinitrils mit Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* **121**, 1832). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210°.

Dinitril, 1-Methyl-1-benzyl-2.3-dicyan-cyclopropan $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_3H_2(CH_3)(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-2-benzyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)-diamid-(1.3) mit Wasser im Rohr auf 180°, neben anderen Produkten (BIRCH, THORPE, *Soc.* **121**, 1831). — Tafeln (aus verd. Methanol). F: 91°.

5. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{16}O_4$.

3-[Hydrindyl-(1)]-propan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, [β-Hydrindyl-(1)-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_{18}H_{24}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1-[β-Brom-äthyl]-hydrinden mit Natriummalonester in alkoh. Lösung (v. BRAUN, RATH, *B.* **60**, 1184). — Schwach gefärbte Flüssigkeit. Kp_{12}: 212°. — Gibt bei sehr langem Erwärmen mit wäßrig-alkoholischem Alkali und nachfolgendem Erhitzen der erhaltenen öligen Säure im Vakuum γ-[Hydrindyl-(1)]-buttersäure.

[Formel: C_6H_4-Ring mit CH_2, CH_2, CH; $CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$]

6. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{18}O_4$.

1. ***7-Phenyl-hepten-(6)-dicarbonsäure-(1.6), α-Benzyliden-korksäure*** $C_{15}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Kondensation von Korksäureestern mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natrium und nachfolgenden Hydrolyse (OGATA, OKASAKI, *J. pharm. Soc. Japan* **1923**, Nr. 497, japan. Teil, S. 542; *C.* **1923** III, 1149; *Chem. Abstr.* 18 [1924], 1160). — F: 136—138°. — Pharmakologisches Verhalten: O., O.

2. ***α-[1-Carboxy-cyclohexyl]-phenylessigsäure*** $C_{15}H_{18}O_4 = H_2C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

α-[1-Cyan-cyclohexyl]-phenylacetonitril $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_{10}(CN)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Cyclohexyliden-phenylacetonitril mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (McRAE, MANSKE, *Soc.* **1928**, 490). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 264°.

3. ***2.2-Dimethyl-1-phenyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), Phenylapocamphersäure*** $C_{15}H_{18}O_4 = $ $H_2C\cdot C(C_6H_5)(CO_2H)$ / H_2C——$CH(CO_2H)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von 7.7-Dimethyl-1-phenyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2) (E II **6**, 564) mit alkal. Permanganat-Lösung bei 80° (BREDT-SAVELSBERG, *B.* **56**, 560). — Krystalle (aus Äther oder Benzol.) — Geht bei 206° in das Anhydrid (Syst. Nr. 2480) über.

4. ***3-[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-propan-dicarbonsäure-(1.1), [β-Tetralyl-(1)-äthyl]-malonsäure*** $C_{15}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: C_6H_4-Ring mit CH, CH_2, CH_2, CH_2; $CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$]

Diäthylester $C_{19}H_{26}O_4 = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1-[β-Brom-äthyl]-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin mit Natriummalonester in alkoh. Lösung (v. BRAUN, RATH, *B.* **60**, 1185). — Kp_{13}: 229°. — Gibt bei längerem Erwärmen mit wäßrig-alkoholischem Alkali und nachfolgendem Erhitzen der entstandenen öligen Säure γ-[Tetralyl-(1)]-buttersäure.

7. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{20}O_4$.

8-Phenyl-octen-(7)-dicarbonsäure-(1.7), α-Benzyliden-azelainsäure $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$. *B.* Analog α-Benzyliden-korksäure (s. o.) (OGATA, OKASAKI, *J. pharm. Soc. Japan* **1923**, Nr. 497, japan. Teil, S. 542; *C.* **1923** III, 1149). — F: 140—142°. — Pharmakologisches Verhalten: O., O.

6. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_4$.

1. ***4-Phenyl-butadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.1), Cinnamylidenmalonsäure, Cinnamalmalonsäure*** $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

a) ***cis-Cinnamylidenmalonsäure*** $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Hydrierung von Phenylpropargyliden-malonsäure in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in

wasserhaltigem oder wasserfreiem Pyridin oder in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol + Piperidin (LOHAUS, *J. pr.* [2] **119**, 262, 263). — Wurde nicht rein erhalten. Zersetzt sich bei ca. 106°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Chloroform; scheidet sich aus den Lösungen ölig aus.

b) ***trans - Cinnamylidenmalonsäure, gewöhnliche Cinnamalmalonsäure*** $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}C(CO_2H)_2$ (H 912; E I 396). *B.* Bei der Hydrierung von Phenylpropargyliden-malonsäure in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in Eisessig, neben anderen Produkten (LOHAUS, *J. pr.* [2] **119**, 261). Beim Erhitzen von Äthylidenmalonsäure-diäthylester und Benzaldehyd mit wenig konz. Schwefelsäure, zuletzt auf dem Wasserbad, und Verseifen des entstandenen Esters mit Natronlauge (HIGGINBOTHAM, LAPWORTH, *Soc.* **121**, 2827). — *Darstellung* durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Malonsäure (H 912; E I 396) in Gegenwart von Eisessig: CHALLENGER, SUBRAMANIAM, WALKER, *Soc.* **1927**, 206; in Gegenwart von alkoh. Ammoniak: STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* **56**, 705; in Gegenwart von Anilin: DAKIN, *J. biol. Chem.* **9** [1911], 226; vgl. QUICK, *J. biol. Chem.* **80**, 516; in Gegenwart von wenig Piperidin in Pyridin: DUTT, *J. indian Chem. Soc.* **1**, 301; *C.* **1925** II, 1852. — F: 212° (Zers.) (HIGGINBOTHAM, LAPWORTH). Gibt mit 2 Äquivalenten Alkali farblose Alkalisalze (VORLÄNDER, *B.* **58**, 121 Anm.). — Geht beim Kochen mit Pyridin in Cinnamylidenessigsäure über (DUTT). Reaktionsgeschwindigkeit und Quantenausbeute bei der Umwandlung in 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1.3) (vgl. H 912; E I 396) durch Belichtung mit violettem Licht (λ = 400—455 mμ) bei 18°: BOWEN, Mitarb., *Soc.* **125**, 1220. Wird durch konz. Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor zu δ-Phenyl-n-valeriansäure reduziert (QUICK, *J. biol. Chem.* **80**, 516). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam (H 912) außer 4-Phenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.1) noch γ-Benzyl-butyrolacton-α-carbonsäure (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* **434**, 174). Reagiert nicht mit Thionylchlorid; läßt sich mit Hilfe von PCl_5 in Benzol in das Dichlorid überführen (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* **56**, 706).

Dimethylester $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}C(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 912; E I 396). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 13° im Dunkeln und Einfluß von Wasser, Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff auf diese Reaktion: WILLIAMS, JAMES, *Soc.* **1928**, 345. Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,46) unter Eiskühlung 2-Nitro-cinnamylidenmalonsäure-dimethylester (s. u.) neben etwas geringeren Mengen 4-Nitro- und sehr wenig 3-Nitro-cinnamylidenmalonsäure-dimethylester (nachgewiesen durch Oxydation zu 4- bzw. 3-Nitro-benzoesäure) (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2132).

Dichlorid $C_{12}H_8O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}C(COCl)_2$. *B.* Aus Cinnamalmalonsäure und PCl_5 in Benzol (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* **56**, 706). — Goldgelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 83°. — Beständig gegen Wasser.

Mononitril, β-Styryl-α-cyan-acrylsäure, Cinnamylidencyanessigsäure $C_{12}H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}C(CN)\cdot CO_2H$ (H 913; E I 396). *B.* Beim Kochen von Cinnamylidencyanacetamid mit ca. 19%iger Salzsäure (CURTIS, DAY, KIMMINS, *Soc.* **123**, 3138). — *Darstellung* durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Cyanessigsäure (H 913; E I 396): RINKES, *R.* **39**, 205; vgl. a. LAPWORTH, MCRAE, *Soc.* **121**, 1700, 1702. — F: 210° (C., D., K.). — Reagiert sehr langsam mit $NaHSO_3$ (L., McR.). Addiert Blausäure nicht (L., McR., *Soc.* **121**, 1704, 1708).

Amid-nitril, Cinnamylidencyanacetamid $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}C(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Kondensation von Cyanacetamid mit Zimtaldehyd in sehr verd. Kalilauge, neben wenig β-Styryl-$\alpha.\alpha'$-dicyan-glutarsäure-diamid(?) (CURTIS, DAY, KIMMINS, *Soc.* **123**, 3138). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 161°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol.

3-Brom-4-phenyl-butadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester, γ-Brom-cinnamylidenmalonsäure-dimethylester $C_{14}H_{13}O_4Br = C_6H_5\cdot CH{:}CBr\cdot CH{:}C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dibrom-4-phenyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.1)-dimethylester (S. 645) beim Kochen mit Kaliumacetat in absol. Alkohol (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* **434**, 181). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86,5° bis 88,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzin und Petroläther. — Läßt sich nicht zur freien Säure verseifen. Beim Behandeln mit Ozon in Essigester und Zersetzen des erhaltenen Ozonids entstehen Benzaldehyd, Oxalsäure und Mesoxalsäure.

2-Nitro-cinnamylidenmalonsäure-dimethylester $C_{14}H_{13}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben nicht isolierten Isomeren beim Behandeln von Cinnamylidenmalonsäure-dimethylester mit Salpetersäure (D: 1,46) unter Kühlung (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2132). Aus Malonsäure-dimethylester und 2-Nitro-zimtaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 60—70° (B., E., *Soc.* **1927**, 2128). — Krystalle (aus Methanol). F: 114°.

3-Nitro-cinnamylidenmalonsäure-dimethylester $C_{14}H_{13}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Malonsäure-dimethylester und 3-Nitro-zimtaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 60—70° (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2128). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126°

4-Nitro-cinnamylidenmalonsäure-dimethylester $C_{14}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Malonsäuredimethylester und 4-Nitro-zimtaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 60—70° (BAKER, ECCLES, *Soc.* **1927**, 2128). — Krystalle (aus Methanol). F: 146° bis 147°.

2. ***β.β'-o-Phenylen-diacrylsäure*** $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH:CH \cdot CO_2H)_2$ (H 914). Mercurierung des nicht näher beschriebenen Diäthylesters $C_6H_4(CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ in methylalkoholischer Lösung: SCHOELLER, D.R.P. 387850; *C.* **1924** I, 2397; *Frdl.* **14**, 1364.

3. ***3.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{12}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Anhydrid (Syst. Nr. 2481) oder den Estern durch Behandlung mit überschüssiger Lauge (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 126, 141). — Krystallpulver (aus Wasser). F: 134—135°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Wasser, fast unlöslich in Benzol. — Geht beim Kochen mit Wasser oder bei längerem Erwärmen der wäßr. Lösung auf 50—60° wieder in das Anhydrid über. Wird von Permanganat-Lösung langsam angegriffen; beim Erwärmen mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung oder mit konz. Schwefelsäure erfolgt keine Dehydrierung. Liefert bei der Reduktion mit Natrium-amalgam in verd. Natronlauge cis-1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2). — Silbersalz $Ag_2C_{12}H_8O_4$. Farbloses Pulver.

CO_2H, $C{=}C \cdot CO_2H$, CH_2, CH_2

Dimethylester $C_{14}H_{14}O_4 = C_{10}H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in siedendem Äther (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 140). — Krystalle (aus Methanol oder Schwerbenzin). F: 55—56°. Ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-Äthylester(?) $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(CO_2 \cdot C_2H_5):C \cdot CO_2H \\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}\right.$ (?). *B.* Durch partielle Hydrolyse des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 126, 139). Neben nicht rein isoliertem 2-Äthylester(?) beim Kochen von 3.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid mit überschüssigem Alkohol (v. AU., M., *J. pr.* [2] **109**, 140). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 117—118°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Diäthylester $C_{16}H_{18}O_4 = C_{10}H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Behandlung von γ-Phenyl-α-äthoxalyl-buttersäure-äthylester mit konz. Schwefelsäure bei 0° oder besser bei —15° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 126, 139). — Blättchen (aus Methanol). F: 73°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Benzin. — Entfärbt Permanganat in der Kälte nicht. Ziemlich widerstandsfähig gegen konz. Schwefelsäure (v. AU., M., *J. pr.* [2] **109**, 128).

4. ***1.4-Dihydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_{12}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.4-Dilithium-1.4-dihydro-naphthalin in Äther beim Einleiten von Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 92). — Krystalle (aus Propylalkohol). F: 226—227°.

CO_2H, CH, CH, CH, CH, CO_2H

2. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{12}O_4$.

2-Methyl-4-phenyl-butadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.1)-mononitril, β-Methyl-β-styryl-α-cyan-acrylsäure $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):C(CN) \cdot CO_2H$ (H 915). Die Formulierung dieser Verbindung als Phenyl-dihydroresorcylsäurenitril (Syst. Nr. 1319; vgl. H **10**, 827) wurde von KOHLER, ALLEN (*Am. Soc.* **45**, 1987) bestätigt.

3. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{22}O_4$.

2.3-Dimethyl-2.3-bis-[1-carbomethoxy-$\Delta^{2.5}$-cyclopentadienyl]-butan $C_{20}H_{26}O_4$, s. untenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Durch Behandeln von ω.ω-Dimethyl-fulven mit Natrium und

$$\begin{matrix}HC:CH \\ HC:CH\end{matrix}\!\!>\!C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot (CH_3 \cdot O_2C)C\!<\!\!\begin{matrix}CH:CH \\ CH:CH\end{matrix}$$

Kohlendioxyd in Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Salzsäure (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 60). — Bräunliche Krystalle (aus 70%igem Methanol). F: 194

7. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{12}H_8O_4$.

1. *4-Phenyl-buten-(1)-in-(3)-dicarbonsäure-(1.1), Phenylpropargyliden-malonsäure* $C_{12}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot CH{:}C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Malonsäure mit Phenylpropiolaldehyd (DRIESSEN, Dissert. [Kiel 1898], S. 32) oder mit Phenylpropiolaldehyd-diäthylacetal (LOHAUS, *J. pr.* [2] **119**, 242) in Eisessig auf dem Wasserbad. — Hellgelbe Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 218° (Zers.) (D.). Bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton und Chloroform (D.). Löst sich in der berechneten Menge Natronlauge unverändert (L.); überschüssige Natronlauge bewirkt Zersetzung (D.). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von palladiumhaltigen Katalysatoren je nach den Bedingungen cis-Cinnamyliden-malonsäure, trans-Cinnamyliden-malonsäure oder ein wahrscheinlich nicht einheitliches harziges Produkt, das als cis-cis-Cinnamylidenessigsäure angesehen wurde (L., *J. pr.* [2] **119**, 239, 240, 260—263).

2. *Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)* $C_{12}H_8O_4$, Formel I (H 917; E I 399). *B.* Bei der Oxydation von [1-Acetyl-naphthyl-(2)]-glyoxylsäure (FIESER, *Am. Soc.* **51**, 1903) oder [2-Acetyl-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure (F., *Am. Soc.* **51**, 951) mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung. — F: 175° (F., *Am. Soc.* **51**, 951), 172° (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 142).

3. *Naphthalin-dicarbonsäure-(1.4)* $C_{12}H_8O_4$, Formel II (H 917). *B.* Durch Erhitzen von 1.4-Dicyan-naphthalin mit ca. 80%iger Schwefelsäure auf 170—180° (SCHOLL, NEUMANN, *B.* **55**, 121). Aus 4-Methyl-naphthoesäure-(1) durch Oxydation mit Permanganat in verd. Natronlauge (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1841). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 309° (M., S., *B.* **55**, 2940; SCH., N.).

Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Spieße (aus Eisessig). F: 64° (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1841). — Kp_{12}: 195—197°.

Dichlorid $C_{12}H_6O_2Cl_2 = C_{10}H_6(COCl)_2$. *B.* Aus Naphthalin-dicarbonsäure-(1.4) und PCl_5 (SCHOLL, NEUMANN, *B.* **55**, 121). — Nadeln (aus Petroläther). F: 80°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Dinitril, 1.4-Dicyan-naphthalin $C_{12}H_6N_2 = C_{10}H_6(CN)_2$ (H 917). *B.* Bei der Destillation des Natriumsalzes der Naphthalin-disulfonsäure-(1.4) mit Kaliumcyanid (SCHOLL, NEUMANN, *B.* **55**, 120). — F: 206° (unkorr.). Schwer löslich in Benzol.

4. *Naphthalin-dicarbonsäure-(1.5)* $C_{12}H_8O_4$, Formel III (H 917). *B.* Durch Erhitzen von 1.5-Dicyan-naphthalin mit ca. 80%iger Schwefelsäure auf 170—180° (SCHOLL, NEUMANN, *B.* **55**, 126). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 315—320° (unkorr.).

Dinitril, 1.5-Dicyan-naphthalin $C_{12}H_6N_2 = C_{10}H_6(CN)_2$ (H 918). *B.* Bei der Destillation des Kaliumsalzes der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) mit Kaliumcyanid (SCHOLL, NEUMANN, *B.* **55**, 126).

I. (1.2-: CO_2H, CO_2H) II. (1.4-: CO_2H, CO_2H) III. (1.5-: CO_2H, CO_2H) IV. (CO_2H, HO_2C) V. (CO_2H, HO_2C) VI. (CO_2H, HO_2C, CO_2H)

5. *Naphthalin-dicarbonsäure-(1.6)* $C_{12}H_8O_4$, Formel IV (E I 400). Zur Bildung durch Oxydation von 1.6-Dimethyl-naphthalin mit Kaliumferricyanid vgl. a. RUZICKA, RUDOLPH, *Helv.* **10**, 918.

Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Naphthalin-dicarbonsäure-(1.6) und methylalkoholischer Schwefelsäure (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 745). — F: 98—98,5°.

6. *Naphthalin-dicarbonsäure-(1.7)* $C_{12}H_8O_4$, Formel V. *B.* Aus 1-Methyl-7-isopropyl-naphthalin (Eudalin) beim Kochen mit verd. Salpetersäure (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **5**, 931) oder bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid (R., VAN VEEN, *A.* **476**, 87). Neben anderen Produkten beim Kochen von 7-Methyl-1-isopropyl-naphthalin mit verd. Salpetersäure (R., ST., *Helv.* **5**, 932). — Mikrokrystallines Pulver (aus verd. Alkohol). F: 294—296° (Zers.) (R., VAN MELSEN, *Helv.* **14** [1931], 404). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Äther und Alkohol (R., ST.).

7. *Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), Naphthalsäure* $C_{12}H_8O_4$, Formel VI (H 918; E I 400). *B.* Neben Acenaphthenchinon bei 60-stdg. Erwärmen von Acenaphthen mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (CHARRIER, MOGGI, *G.* **57**, 740). Entsteht

aus Acenaphthenchinon als einziges Reaktionsprodukt bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten bei der Oxydation mit alka Permanganat-Lösung (CH., BERETTA, *G.* **54**, 993). — Die Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (E I 400) ergibt bei wiederholter Aktivierung des Katalysators mit Luft geringe Mengen Dekahydronaphthalsäure (S. 568) (CASARES, RANEDO, *An. Soc. españ.* **20**, 524; *C.* **1924** I, 319). Naphthalsäure gibt bei längerem Kochen mit Quecksilberacetat-Lösung Anhydro-8-hydroxymercuri-naphthoesäure-(1) $C_{10}H_6<^{CO}_{Hg}>O$ (Syst. Nr. 2354) (LEUCK, PERKINS, WHITMORE, *Am. Soc.* **51**, 1832). — Mikrochemischer Nachweis in Form des Anhydrids: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 398.

Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 919). *B.* Aus dem Dichlorid und Methanol in Chloroform, neben Naphthalsäureanhydrid (MASON, *Soc.* **125**, 2118). Beim Behandeln von 8-Cyan-naphthoesäure-(1) mit Methyljodid und Silberoxyd (DAVIES, LEEPER, *Soc.* **1927**, 1127). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin in Eisessig Tetrahydronaphthalsäure-dimethylester (S. 646) (CASARES, RANEDO, *An. Soc. españ.* **20**, 525; *C.* **1924** I, 319).

Diäthylester $C_{16}H_{16}O_4 = C_{10}H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 919; E I 400). *B.* Aus dem Dichlorid und absol. Alkohol in Chloroform, neben geringen Mengen Naphthalsäureanhydrid (MASON, *Soc.* **125**, 2118). — F: 58,4—59,5° (v. AUWERS, FRÜHLING, *A.* **422**, 196), 57—58° (CASARES, RANEDO, *An. Soc. españ.* **20**, 523; *C.* **1924** I, 319). Kp_{11}: 202—204° (v. AU., FR., *A.* **422**, 196). D_4^{70}: 1,1399; n_α^{70}: 1,5525; n_D^{70}: 1,5586; n_β^{70}: 1,5765; n_γ^{70}: 1,5932 (v. AU., FR., *A.* **422**, 200).

Dibutylester $C_{20}H_{24}O_4 = C_{10}H_6(CO_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid und Butylalkohol in Chloroform (MASON, *Soc.* **125**, 2118). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 52—53°.

Dichlorid, Naphthalylchlorid $C_{12}H_6O_2Cl_2 = C_{10}H_6(COCl)_2$. Reagiert meist in der symmetrischen Form $C_{10}H_6(COCl)_2$, verhält sich aber bei einzelnen Reaktionen analog Phthalylchlorid (S. 599) wie 3.3-Dichlor-naphthalid $C_{10}H_6<^{CCl_2}_{CO}>O$ (MASON, *Soc.* **125**, 2117; DAVIES, LEEPER, *Soc.* **1927**, 1125; FRENCH, KIRCHER, *Am. Soc.* **63** [1942], 3270). — *B.* Durch 40—60-stdg. Erhitzen von Naphthalsäureanhydrid mit PCl_5 und Phosphoroxychlorid (M.; vgl. a. D., L.). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: ca. 84—86° (M.). Ist in kleinen Mengen bei sehr niedrigem Druck unzersetzt destillierbar; $Kp_{0,2}$: 195—200°; bei höherem Druck erfolgt Zersetzung (D., L.). Leicht löslich in Benzol (D., L.) und in Phosphortrichlorid, Chloroform und Tetrachloräthan, schwer in warmem Petroläther und kaltem Schwefelkohlenstoff (M.). — Geht an feuchter Luft rasch in Naphthalsäureanhydrid über (MASON, *Soc.* **125**, 2117). Wird durch Aluminiumchlorid bei Temperaturen bis ca. 86° nicht verändert, bei ca. 115° völlig zersetzt (DAVIES, LEEPER, *Soc.* **1927**, 1126). Gibt beim Einleiten von Ammoniak in die Benzol-Lösung unter gelegentlichem Erwärmen einen Niederschlag, der beim Schütteln mit heißer Sodalösung Naphthalsäure, 8-Cyan-naphthoesäure-(1) und Naphthalsäureimid liefert (D., L.). Liefert mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan, anfangs unter Kühlung, später bei 30—40°, 8-Benzoyl-naphthoesäure-(1) (MASON, *Soc.* **125**, 2121; vgl. FRENCH, KIRCHER, *Am. Soc.* **63** [1942], 3272); analog verläuft die Reaktion mit Toluol und den drei Xylolen in Tetrachloräthan-Lösung, während bei der Einw. von Naphthalylchlorid und Aluminiumchlorid auf unverdünntes Toluol bei höherer Temperatur 3.3-Di-p-tolyl-naphthalid (Syst. Nr. 2473) entsteht (M., *Soc.* **125**, 2122; FRENCH, KIRCHER, *Am. Soc.* **63** [1942], 3271). Reagiert mit absol. Methanol oder Alkohol in Chloroform unter Bildung von Naphthalsäure-dimethylester bzw. -diäthylester und Naphthalsäureanhydrid; bei der Einw. von Benzylalkohol entsteht nur Naphthalsäureanhydrid (M., *Soc.* **125**, 2118). Liefert in heftiger Reaktion mit Phenol Phenolnaphthalein (Syst. Nr. 2542), mit Resorcin „Naphthalfluorescein" (Syst. Nr. 2838) (M., *Soc.* **125**, 2117). Gibt mit Anilin in Benzol Naphthalsäure-dianilid (D., L., *Soc.* **1927**, 1127); mit Dimethylanilin in Benzol entsteht neben wenig Naphthalsäure-bis-methylanilid Naphthalsäureanhydrid (D., L.).

Naphthalsäure-mono-[β-amino-äthylamid], N-[8-Carboxy-naphthoyl-(1)]-äthylendiamin $C_{14}H_{14}O_3N_2 = HO_2C\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Naphthalsäureanhydrid und Äthylendiamin in siedendem Alkohol (BISTRZYCKI, RISI, *Helv.* **8**, 814). — Nadeln. Zersetzt sich bei 196—197°. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit starker blauer Fluorescenz. — Beim Erwärmen der Lösungen in verd. Sodalösung und in verd. Salzsäure entsteht Naphthalsäureanhydrid. Liefert beim Erhitzen auf 230—240° eine Verbindung $C_{14}H_{10}ON_2$ (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3572). — $Pb(C_{14}H_{13}O_3N_2)_2$. Amorph.

H_2C—CH_2, OC—N—C=N (Strukturformel)

Naphthalsäure-mononitril, 8-Cyan-naphthoesäure-(1) $C_{12}H_7O_2N = HO_2C\cdot C_{10}H_6\cdot CN$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Naphthalylchlorid in Benzol unter gelegentlichem Erwärmen und Schütteln des entstandenen Niederschlags mit heißer Sodalösung

(DAVIES, LEEPER, *Soc.* **1927**, 1126). — Wurde nicht rein erhalten. Nadeln (aus Benzol + Petroläther oder Nitrobenzol). Schmilzt von 210—250° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln. — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit roter Fluorescenz und geht allmählich in Naphthalsäureanhydrid über. Leicht löslich in kalter verdünnter Natronlauge, in warmem Ammoniak und in Sodalösung; zersetzt sich beim Kochen der alkal. Lösungen, wohl unter Verseifung. Bei Versuchen zur Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd entstand Naphthalsäure-dimethylester.

4-Chlor-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Chlor-naphthalsäure $C_{12}H_7O_4Cl$, Formel I (E I 400). Das von CROMPTON, CYRIAX (*C.* **1909** I, 1876) beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhaltene, als 4-Oxy-naphthalsäure angesehene Produkt hat nicht diese Konstitution (vgl. DZIEWONSKI, GALITZEROWNA, KOCWA, *Bl. Acad. polon.* [A] **1926**, 213—215; *C.* **1926** II, 2819; DZ., ZAKRZEWSKA-BARANOWSKA, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 65—79; *C.* **1927** II, 426).

Dimethylester $C_{14}H_{11}O_4Cl = C_{10}H_5Cl(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Man löst [4-Chlor-naphthalsäure]-anhydrid in 10%iger Sodalösung und behandelt mit Dimethylsulfat (DZIEWONSKI, ZAKRZEWSKA-BARANOWSKA, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 76; *C.* **1927** II, 426). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 91—93°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

4-Brom-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Brom-naphthalsäure $C_{12}H_7O_4Br$, Formel II (H 920). *B.* Zur Bildung des Anhydrids bei der Oxydation von 5-Brom-acenaphthen mit Chromsäure (H 920) vgl. noch DE FAZI, *G.* **53**, 503; *R. A. L.* [5] **32** I, 344. Das Anhydrid entsteht auch bei der Oxydation von 5(oder 6)-Brom-acenaphthenon-(1)-aldehyd-(2) mit Natriumdichromat in Eisessig (MAYER, SCHÖNFELDER, *B.* **55**, 2974).

I. (HO_2C, CO_2H; Cl) II. (HO_2C, CO_2H; Br) III. (HO_2C, CO_2H; NO_2) IV. (HO_2C, CO_2H; Cl, NO_2)

4-Nitro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Nitro-naphthalsäure $C_{12}H_7O_6N$, Formel III (H 920). *B.* Aus 5-Nitro-acenaphthenchinon durch Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessig bei 80—85° (MAYER, KAUFMANN, *B.* **53**, 296). — Geht beim Umkrystallisieren aus Eisessig in das Anhydrid über.

5-Chlor-4-nitro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 5-Chlor-4-nitro-naphthalsäure $C_{12}H_6O_6NCl$, Formel IV. *B.* Bei der Oxydation von 6-Chlor-5-nitro-acenaphthen mit Chromsäure (FARNELL, *Soc.* **123**, 61). — Gelbes Pulver. Geht beim Umkrystallisieren aus Eisessig in das Anhydrid über. — $CaC_{12}H_4O_6NCl$.

8. ***Naphthalin-dicarbonsäure-(2.6)*** $C_{12}H_8O_4$, Formel V (H 921). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Naphthalin mit Isopropylalkohol und 60%iger Schwefelsäure und folgenden Erhitzen mit 5%iger Salpetersäure (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 746).

Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 921). Tafeln (aus Benzol). F: 187—188° H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 746, 750).

9. ***Naphthalin-dicarbonsäure-(2.7)*** $C_{12}H_8O_4$, Formel VI (H 921). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Naphthalin mit Isopropylalkohol und 60%iger Schwefelsäure und folgenden Kochen mit 5%iger Salpetersäure (H. MEYER, BERNHAUER, *M.* **53/54**, 746).

V. (HO_2C, CO_2H) VI. (HO_2C, CO_2H) VII. ($CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$; NO_2; NO_2)

2. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{10}O_4$.

α-Naphthylmalonsäure-diäthylester $C_{17}H_{18}O_4 = C_{10}H_7\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Naphthyl-oxalessigester beim Erhitzen auf 180—186° (WISLICENUS, BUTTERFASS, KOKEN, *A.* **436**, 81). — Krystalle (aus Petroläther). F: 59—60°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol und Benzol. — Das beim Kochen mit Natrium in Äther und anschließenden Behandeln mit Bromessigsäure-äthylester erhaltene Kondensationsprodukt gibt beim Erhitzen und nachfolgenden Verseifen mit verd. Kalilauge α-Naphthyl-bernsteinsäure.

[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-malonsäure-diäthylester $C_{17}H_{16}O_8N_2$, Formel VII. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-1.3-dinitro-naphthalin mit Natriummalonester in siedendem Äther

(VESELÝ, PASTAK, *Bl.* [4] **37**, 1447). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 107—108°. — Gibt beim Kochen mit Eisessig und ca. 50%iger Schwefelsäure [2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-essigsäure.

3. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{12}O_4$.

1. ***6-Phenyl-hexatrien-(1.3.5)-dicarbonsäure-(1.1), [ε-Phenyl-β.δ-pentadienyliden]-malonsäure*** $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-pentadien-(1.3)-al-(5) mit Malonsäure in Eisessig auf 100° (VORLÄNDER, FISCHER, KUNZE, *B.* **58**, 1287; V., DAEHN, *B.* **62**, 546). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: ca. 191° (korr.; Zers.) (V., D.); bei sehr raschem Erhitzen wurde der Schmelzpunkt 210—212° (korr.; Zers.) gefunden (V., F., K.; V., D.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe (V., F., K.). Die dunkelgelbe alkoholische Lösung wird durch 2 Äquivalente Natriumhydroxyd entfärbt (V., F., K.). — Bleibt beim Kochen mit Wasser oder Pyridin unverändert (V., F., K.; V., D.). Geht bei längerer Einw. von konz. Schwefelsäure in eine bei ca. 205° (Zers.) schmelzende Säure über (V., F., K.). Wird durch Natriumamalgam zu öligen ungesättigten Säuren reduziert (V., F., K.). Liefert beim Erhitzen mit der doppelten Menge Acetanhydrid auf 120—130° 6-Phenyl-hexatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(1) (V., D.). — $Ag_2C_{14}H_{10}O_4$. Lichtempfindlich (V., F., K.).

2. ***1-Phenyl-cyclohexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4)(?)*** $C_{14}H_{12}O_4$ = $HO_2C \cdot HC<\frac{CH:CH}{CH:CH}>C<\frac{C_6H_5}{CO_2H}$ (?). Zur Konstitution vgl. a. HÜCKEL, BRETSCHNEIDER, *A.* **540** [1939], 173. — *B.* Beim Behandeln von 1.4-Dilithium-1-phenyl-cyclohexadien-(2.5) mit Kohlendioxyd in äther. Suspension bei —20° (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 93). — Krystallpulver (aus 40%iger Essigsäure). F: 266° (Zers.) (SCH., BE.). — Bleibt bei mehrstündigem Kochen mit Acetanhydrid unverändert (SCH., BE.).

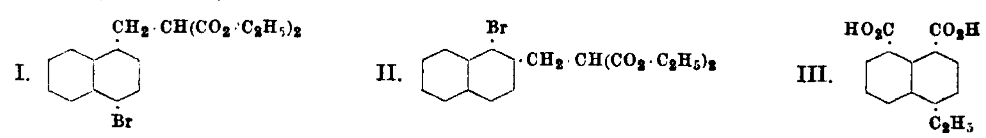
3. ***1-α-Naphthyl-äthan-dicarbonsäure-(1.2), α-Naphthylbernsteinsäure*** $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Naphthylmalonsäure-diäthylester durch Umsetzung mit Bromessigester und Natrium in Äther, zuletzt bei Siedetemperatur, und nachfolgende Verseifung mit 50%iger Kalilauge (WISLICENUS, BUTTERFASS, KOKEN, *A.* **436**, 81, 82). — Blättchen (aus Wasser). F: 206° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Petroläther.

4. ***2-α-Naphthyl-äthan-dicarbonsäure-(1.1), [α-Naphthylmethyl]-malonsäure, β-[Naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure*** $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit konz. Kalilauge (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1843). — Krystalle (aus Wasser). F: 160—163°. — Spaltet leicht Kohlendioxyd ab.

Diäthylester $C_{18}H_{20}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Brommethyl-naphthalin mit Natriummalonester in Benzol, neben anderen Produkten (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1843). — Kp_{11}: 221°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure in Eisessig β-[Naphthyl-(1)]-propionsäure.

β-[4-Brom-naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure-diäthylester $C_{18}H_{19}O_4Br$, Formel I. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-1-brommethyl-naphthalin mit Natriummalonester in Benzol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1849). — Blättchen (aus Eisessig). F: 55°. Kp_{14}: 237°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure β-[4-Brom-naphthyl-(1)]-propionsäure.

5. ***2-β-Naphthyl-äthan-dicarbonsäure-(1.1), [β-Naphthylmethyl]-malonsäure, β-[Naphthyl-(2)]-isobernsteinsäure*** $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit konz. Kalilauge (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1855). — Nadeln (aus Benzol). F: 94—95°.



Diäthylester $C_{18}H_{20}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brommethyl-naphthalin mit Natriummalonester in Alkohol oder besser in Benzol (MAYER, SIEGLITZ, *B.* **55**, 1855). — Kp_{13}: 214—216°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure β-[Naphthyl-(2)]-propionsäure.

β-[1-Brom-naphthyl-(2)]-isobernsteinsäure-diäthylester $C_{18}H_{19}O_4Br$, Formel II. *B.* Durch Erhitzen von 1-Brom-2-brommethyl-naphthalin mit Natriummalonester in Benzol (MAYER,

SIEGLITZ, *B*. **55**, 1859). — Blättchen (aus Alkohol). F: 79—80°. Kp_{15}: 250—260°. — Liefert bei Verseifung mit konz. Kalilauge und nachfolgendem Erhitzen β-[1-Brom-naphthyl-(2)]-propionsäure.

6. ***4-Äthyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Äthyl-naphthalsäure*** $C_{14}H_{12}O_4$, Formel III. *B*. Beim Erhitzen von 5-Äthyl-acenaphthen mit Natriumdichromat in Eisessig zuerst auf dem Wasserbad, dann auf 140° (MAYER, KAUFMANN, *B*. **53**, 294). — Geht bei 120° in das Anhydrid (Syst. Nr. 2482) über.

4. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{14}O_4$.

x-Isopropyl-naphthalin-dicarbonsäure-(x)-dimethylester $C_{17}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_{10}H_5(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Zwei Verbindungen dieser Zusammensetzung (F: 132—134° und F: 192°) erhielten H. MEYER, BERNHAUER (*M*. **53/54**, 746, 747) neben anderen Produkten bei der Behandlung von Naphthalin mit Isopropylalkohol und 60%iger Schwefelsäure, Oxydation des Reaktionsprodukts mit siedender 5%iger Salpetersäure und nachfolgenden Veresterung.

5. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{16}O_4$.

1. ***1-[α-Naphthyl]-butan-dicarbonsäure-(2.2), Äthyl-[α-naphthylmethyl]-malonsäure, α-Äthyl-β-[naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure*** $C_{16}H_{16}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B*. Bei 3-tägigem Erhitzen des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (MAYER, SIEGLITZ, *B*. **55**, 1845). — Nadeln (aus Benzol). F: 151—153°.

Diäthylester $C_{20}H_{24}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B*. Beim Erhitzen von 1-Brommethyl-naphthalin mit Natrium-äthylmalonester in Benzol (MAYER, SIEGLITZ, *B*. **55**, 1844). — Kp_{12}: 227°.

2. ***1-[β-Naphthyl]-butan-dicarbonsäure-(2.2), Äthyl-[β-naphthylmethyl]-malonsäure, α-Äthyl-β-[naphthyl-(2)]-isobernsteinsäure*** $C_{16}H_{16}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B*. Bei 3-tägigem Erhitzen des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (MAYER, SIEGLITZ, *B*. **55**, 1856). — Krystalle (aus Benzol). F: 150°.

Diäthylester $C_{20}H_{24}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B*. Beim Erhitzen von 2-Brommethyl-naphthalin mit Natrium-äthylmalonester in Benzol (MAYER, SIEGLITZ, *B*. **55**, 1856). — Öl. Kp_{13}: 225—227°.

6. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{20}O_4$.

x-Diisopropyl-naphthalin-dicarbonsäure-(x) $C_{18}H_{20}O_4 = [(CH_3)_2CH]_2C_{10}H_4(CO_2H)_2$. *B*. Aus x-Tetraisopropyl-naphthalin (E II 5, 478) bei mehrtägigem Kochen mit verd. Salpetersäure in Gegenwart von etwas Brom (H. MEYER, BERNHAUER, *M*. **53/54**, 747). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. [JACOBSHAGEN]

8. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{10}O_4$.

1. ***Diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), Diphensäure*** $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel (H 922; E I 401). Die angegebene Bezifferung wird in diesem Handbuch für die von Diphensäure abgeleiteten Namen gebraucht. — *B*. Bei längerem Erwärmen von Phenanthren mit alkal. Permanganat-Lösung (CHARRIER, BERETTA, *G*. **54**, 769) oder mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (CH., MOGGI, *G*. **57**, 740). Beim Behandeln von Phenanthrenchinon mit Ozon in wasserhaltigem Chloroform unter Eiskühlung (OCHIAI, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 543, S. 63; *C*. **1927** II, 939; *Chem. Abstr*. **21** [1927], 3055). Durch Erhitzen von Kalium-2-brom-benzoat mit überschüssigem Kupferpulver auf 100° (HURTLEY, *Soc*. **1929**, 1873). — *Darstellung* aus Phenanthren durch Oxydation mit Chromschwefelsäure: ROBERTS, JOHNSON, *Am. Soc*. **47**, 1399; aus Phenanthrenchinon durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad: CHARRIER, BERETTA, *G*. **54**, 768; mit Chromschwefelsäure: OYSTER, ADKINS, *Am. Soc*. **43**, 209; mit Chromschwefelsäure in Eisessig bei 125°: UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc*. **46**, 2071.

HO₂C CO₂H
3' 2' 2 3
4' 1' 1 4
5' 6' 6 5

F: 228° (korr.) (PUFAHL, *B*. **62**, 2821). Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und wenig Diphensäure zeigen nach Erregung mit ultraviolettem Licht blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B*. **56**, 659). Elektrolytische Dissoziationskonstante [1]) der 1. Stufe k_1 = ca. 5×10^{-4} (geschätzt

[1]) Moderne Messungen fehlen.

nach den Leitfähigkeitsmessungen von OSTWALD, *J. pr.* [2] **32** [1885], 359; vgl. aber O., *Ph. Ch.* **3** [1889], 172). — Beim Erhitzen auf 238—239° erfolgt keine Anhydridbildung (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* **45**, 3072). Liefert beim Erhitzen mit Quecksilberacetat auf 180°, Lösen der Schmelze in Natronlauge und Fällen mit Schwefelsäure das Dianhydrid der 3.3′-Bis-hydroxymercuri-diphensäure (Syst. Nr. 2354) (SCHOELLER, D.R.P. 387850; *C.* **1924** I, 2397; *Frdl.* 14, 1363). — Mikrochemischer Nachweis durch Krystallisation und Sublimation: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 396.

Funktionelle Derivate der Diphensäure.

Diphensäure-monomethylester $C_{15}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 923). Liefert beim Erhitzen mit 95%iger Schwefelsäure auf 125—130° Fluorenon-carbonsäure-(4) und deren Methylester (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* **46**, 2075). Wird beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Eisessig auf 145° nicht verändert (U., CLOUGH, *Am. Soc.* **51**, 583).

Diphensäure-dimethylester $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 923). Dipolmoment (in Benzol-Lösung ermittelt): 2,3 D (WEISSBERGER, WILLIAMS, *Ph. Ch.* [B] **3**, 372), 2,36 D (BRETSCHER, *Helv. phys. Acta* **2**, 263; *C.* **1929** II, 2155). — Liefert beim Erhitzen mit 100%iger Schwefelsäure auf 100—130° Fluorenon-carbonsäure-(4) und deren Methylester (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* **46**, 2075). Wird beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Eisessig auf 145° nicht verändert (U., CLOUGH, *Am. Soc.* **51**, 583).

Diphensäure-monoäthylester $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 923). F: 91° bis 92° (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* **46**, 2073). — Liefert beim Erhitzen mit 95%iger Schwefelsäure auf 125—130° Fluorenon-carbonsäure-(4), beim Erhitzen mit 100%iger Schwefelsäure auf 100—130° Spuren von Fluorenon-carbonsäure-(4)-äthylester (U., K.). Wird beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Eisessig auf 145° nicht verändert (U., CLOUGH, *Am. Soc.* **51**, 583).

Diphensäure-diäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 923). $D_4^{56,3}$: 1,1090 (v. AUWERS, HARRES, *Ph. Ch.* [A] **143**, 18). $n_\alpha^{56,3}$: 1,5359; $n_{587,56}^{56,3}$: 1,5414; $n_\beta^{56,3}$: 1,5552; $n_\gamma^{56,3}$: 1,5677 (v. AU., H.). — Liefert beim Erhitzen mit 100%iger Schwefelsäure auf 100—130° geringe Mengen Fluorenon-carbonsäure-(4)-äthylester (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* **46**, 2075). Wird beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Eisessig auf 145° nicht verändert (U., CLOUGH, *Am. Soc.* **51**, 583).

Diphensäure-mono-[d-octyl-(2)-ester], saurer Diphensäureester des rechtsdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{22}H_{26}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphensäureanhydrid und d-Octanol-(2) (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1698). — Nadeln (aus Petroläther). F: 70—73°. $[\alpha]_D$: +51° (absol. Alkohol; c = 5).

Saurer Diphensäureester des Äthylvinylcarbinols $C_{19}H_{18}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Äthylvinylcarbinol mit Diphensäureanhydrid (KENYON, SNELLGROVE, *Soc.* **127**, 1176). — Nadeln. F: 55°.

Diphensäure-di-l-menthylester $C_{34}H_{46}O_4 = [-C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}]_2$. *B.* Aus Diphensäuredichlorid und l-Menthol in Pyridin oder bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Äther (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1698). — Tafeln (aus Petroläther). F: 126°. $[\alpha]_{546,1}$: —120,4° (Chloroform; c = 5).

Saurer Diphensäureester des Santenols $C_{23}H_{24}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_9H_{15}$. *B.* Aus Santenol und Diphensäureanhydrid bei 140—150° oder in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbad (KOMPPA, *B.* **62**, 1751). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 119—120°.

Diphensäure-monobenzylester $C_{21}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Diphensäureanhydrid mit Benzylalkohol auf 160° (LE FÈVRE, *Soc.* **1929**, 737). — Würfel (aus 50%iger Essigsäure). F: 112—113°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol und Alkohol.

Diphensäure-mono-α-naphthylester $C_{24}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erhitzen von Diphensäureanhydrid mit α-Naphthol auf 160° (LE FÈVRE, *Soc.* **1929**, 737). — Prismen (aus Eisessig). F: 202—203°.

Diphensäure-mono-β-naphthylester $C_{24}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erhitzen von Diphensäureanhydrid mit β-Naphthol auf 160° (LE FÈVRE, *Soc.* **1929**, 738). — Prismen (aus Eisessig). F: 178—179°.

Diphensäure-anhydrid $C_{14}H_8O_3 = \begin{array}{l} C_6H_4\cdot CO \\ | \\ C_6H_4\cdot CO \end{array}\!\!>O$ s. Syst. Nr. 2483.

Diphensäure-bis-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{26}H_{36}O_4N_2 = [-C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Diphensäuredichlorid mit β-Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (ROBERTS, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 1399). — Zähe Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Erstarrt nicht bei 0°. n_D^{21}: 1,528. Leicht löslich in Äther, Alkohol und verd. Salzsäure. — Pharmakologische Wirkung: R., J., *Am. Soc.* **47**, 1401. — Hydrochlorid. Dickes Öl.

Diphensäure-dichlorid $C_{14}H_8O_2Cl_2$ = $ClOC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (H 923). *B.* Aus Diphensäure durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 190—195° (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* **46**, 2072) oder, neben dem Anhydrid, durch Kochen mit Thionylchlorid in Benzol (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1698). — F: 94—97° (U., K.), 97° (B., R.). — Liefert beim Erhitzen mit 95%iger Schwefelsäure auf 125—130° Fluorenon-carbonsäure-(4) (U., K.). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in absol. Äther 2.2'-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-diphenyl (TSCHITSCHIBABIN, SSERGEJEW, *B.* **59**, 659).

Diphensäure-monoamid, Diphenamidsäure $C_{14}H_{11}O_3N$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 923). F: 190° (OYSTER, ADKINS, *Am. Soc.* **43**, 209), 187—187,5° (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* **46**, 2072). — Liefert beim Erhitzen mit 95%iger Schwefelsäure auf 125—130° Fluorenon-carbonsäure-(4) und deren Amid; beim Erhitzen mit 100%iger Schwefelsäure auf 100—130° entsteht wenig Fluorenon-carbonsäure-(4)-amid (U., K., *Am. Soc.* **46**, 2075). Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und Acetanhydrid auf 130—145° Diphensäure-imid und etwas Diphensäure-mononitril (U., K., *Am. Soc.* **46**, 2072; U., CLOUGH, *Am. Soc.* **51**, 584). Liefert beim Erwärmen mit Thionylchlorid 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2')-chlorid und wenig Diphensäureimid (BELL, *Soc.* **1928**, 3248).

Diphensäure-imid $C_{14}H_9O_2N$ = $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot CO \\ | \\ C_6H_4 \cdot CO \end{matrix} \!\!>\! NH$ s. Syst. Nr. 3225.

Diphensäure-diamid $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 923). Liefert beim Erhitzen mit 100%iger Schwefelsäure auf 100—130° Fluorenon-carbonsäure-(4)-amid und geringe Mengen Fluorenon-carbonsäure-(4) (UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* **46**, 2075). Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und Acetanhydrid auf 145° Diphensäure-dinitril und geringe Mengen einer bei 166—167° schmelzenden Verbindung (U., CLOUGH, *Am. Soc.* **51**, 584).

Diphensäure-mononitril, 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2') $C_{14}H_9O_2N$ = $NC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 923). *B.* Bei der Vakuumdestillation von 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2')-chlorid, neben wenig 4-Cyan-fluorenon (BELL, *Soc.* **1928**, 3248). Neben überwiegenden Mengen Diphensäure-imid beim Erhitzen von Diphenamidsäure mit Acetanhydrid und Eisessig auf 145° (UNDERWOOD, CLOUGH, *Am. Soc.* **51**, 584). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (B.), 168° (U., CL.). — Gibt beim Erwärmen mit 65%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad Diphensäure (U., CL.

2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2')-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{20}H_{22}O_2N_2$ = $NC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2')-chlorid mit β-Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol (BELL, *Soc.* **1928**, 3249). — Hydrochlorid $C_{20}H_{22}O_2N_2 + HCl$. Tafeln. F: 189°. Löslich in Wasser.

Diphensäure-chlorid-nitril, 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2')-chlorid $C_{14}H_8ONCl$ = $NC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Neben wenig Diphensäure-imid beim Erwärmen von Diphenamidsäure mit Thionylchlorid (BELL, *Soc.* **1928**, 3248). — Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 84°. — Gibt bei der Destillation im Vakuum 2-Cyan-diphenyl-carbonsäure-(2') und geringe Mengen 4-Cyan-fluorenon.

Diphensäure-dinitril, 2.2'-Dicyan-diphenyl $C_{14}H_8N_2$ = $NC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten durch Erhitzen von Diphensäure-diamid mit Eisessig und Acetanhydrid auf 145° (UNDERWOOD, CLOUGH, *Am. Soc.* **51**, 584). — Krystalle (aus Methanol, Äther oder Aceton). F: 172°. Löslich in Methanol. — Liefert bei 4-stdg. Erhitzen mit 65%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad Diphensäure; bei kürzerem Erhitzen mit stärkerer Schwefelsäure entsteht Diphensäure-monoamid.

Diphensäure-monohydrazid $C_{14}H_{12}O_3N_2$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Diphensäure-dihydrazid mit 4 Mol Kaliumferricyanid in wäßr. Ammoniak bei Gegenwart von Äther (KALB, GROSS, *B.* **59**, 736). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 164° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. Löslich in wäßr. Natronlauge, unlöslich in Natriumdicarbonat-Lösung. — Geht beim Behandeln mit kalter verdünnter Natronlauge oder beim Kochen mit Wasser in cyclisches Diphensäurehydrazid $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \end{matrix}$ (Syst. Nr. 3595) über.

Diphensäure-dihydrazid $C_{14}H_{14}O_2N_4$ = $[-C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2]_2$. *B.* Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Diphensäure-diäthylester im Rohr bei 170—180° (KALB, GROSS, *B.* **59**, 736) oder auf Diphensäure-dimethylester in siedendem Methanol (BORSCHE, MÜLLER, BODENSTEIN, *A.* **475**, 122). — Prismen (aus Alkohol). F: 215—216° (K., G.), 216—217° (B., M., B.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Äther (K., G.). — Schwer verseifbar (K., G.). Gibt beim Behandeln mit 4 Mol Kaliumferricyanid in wäßr. Ammoniak Diphensäure-monohydrazid und harzartige Produkte (K., G.). Liefert mit Chinon in kalter verdünnter Salzsäure „Diphenyl-2.2'-dicarbonyl-bis-azophenol-(4)“ (S. 658); bei der Umsetzung mit Chinonoxim entstehen harzige Produkte (B., M., B.).

Diphensäure-bis-benzylidenhydrazid $C_{28}H_{22}O_2N_4$ = $[-C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Diphensäure-dihydrazid und Benzaldehyd in salzsaurer Lösung (KALB, GROSS, *B.* **59**, 736) oder in siedendem Methanol (BORSCHE, MÜLLER, BODENSTEIN, *A.* **475**, 123). — Tafeln mit $1C_2H_5\cdot OH$ (aus Alkohol durch Wasser); F: 178° (K., G.). Prismen (aus Alkohol); F: 186° bis 187° (B., M., B.).

Diphensäure-bis-[α-phenäthylidenhydrazid] $C_{30}H_{26}O_2N_4$ = $[-C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5]_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 214° (BORSCHE, MÜLLER, BODENSTEIN, *A.* **475**, 123).

„Diphenyl-2.2′-dicarbonyl-bis-azophenol-(4)“ $C_{26}H_{18}O_4N_4$ = $[-C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_4:O]_2$ bzw. $[-C_6H_4\cdot CO\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH]_2$. *B.* Aus Diphensäuredihydrazid und Chinon in eiskalter verdünnter Salzsäure (BORSCHE, MÜLLER, BODENSTEIN, *A.* **475**, 126, 128). — Braune Nadeln (aus Essigester). F: 170—171°.

Diphensäure-bis-anisylidenhydrazid $C_{30}H_{26}O_4N_4$ = $[-C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3]_2$. Nadeln (aus Aceton). F: 224—225° (BORSCHE, MÜLLER, BODENSTEIN, *A.* **475**, 123).

Substitutionsprodukte der Diphensäure.

5.5′-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2′), 5.5′-Dichlor-diphensäure $C_{14}H_8O_4Cl_2$, Formel I. *B.* Man diazotiert 4-Chlor-anthranilsäure in salzsaurer Lösung und trägt die Diazolösung unter Rühren bei 20° in ammoniakalische Kupfer(I)-oxyd-Lösung ein (HUNN, *Am. Soc.* **45**, 1028). — Strohgelbe Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 297,5° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Benzol und Äther, leicht in siedendem Alkohol und Aceton.

6.6′-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2′), 6.6′-Dichlor-diphensäure $C_{14}H_8O_4Cl_2$, Formel II.

a) ***Inakt. 6.6′-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2′), dl-6.6′-Dichlor-diphensäure*** $C_{14}H_8O_4Cl_2$ = $HO_2C\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Dimethylesters oder des Diäthylesters (CHRISTIE, JAMES, KENNER, *Soc.* **123**, 1950). — Nadeln (aus Alkohol). F: 288°. — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten.

Dimethylester $C_{16}H_{12}O_4Cl_2$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-2-jod-benzoesäure-methylester mit Kupferpulver auf 230—240° (CHRISTIE, JAMES, KENNER, *Soc.* **123**, 1950). — Prismen (aus Benzol). F: 156°.

Diäthylester $C_{18}H_{16}O_4Cl_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Dimethylester (CHRISTIE, JAMES, KENNER, *Soc.* **123**, 1950). — Tafeln (aus Alkohol). F: 103—104°.

b) ***Rechtsdrehende 6.6′-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2′), d-6.6′-Dichlor-diphensäure*** $C_{14}H_8O_4Cl_2$ = $HO_2C\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus der inakt. Form über das Brucinsalz (CHRISTIE, JAMES, KENNER, *Soc.* **123**, 1950). — Tafeln. F: 259°. Die Lösung in Äther ist rechtsdrehend. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{15}$: —20,2° (Wasser; c = 0,7). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_8O_4Cl_2 + 1^1/_2 H_2O$. Tafeln. Wird bei 120° wasserfrei. F: 163° (Zers.). $[\alpha]_D^{15}$: —58,6° (Chloroform; c = 1,2).

c) ***Linksdrehende 6.6′-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2′), l-6.6′-Dichlor-diphensäure*** $C_{14}H_8O_4Cl_2$ = $HO_2C\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus der inakt. Form über das Brucinsalz (CHRISTIE, JAMES, KENNER, *Soc.* **123**, 1950). — Tafeln. F: 259°. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{15}$: +21,4° (Wasser; c = 1). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_8O_4Cl_2 + 3H_2O$. Prismen. F: 235°. Schwerer löslich als das Brucinsalz der d-Form. $[\alpha]_D^{15}$: +2,0° (Chloroform; c = 1,2).

I. (HO_2C, CO_2H; Cl, Cl) II. (HO_2C, CO_2H; Cl, Cl) III. Br· (HO_2C, CO_2H) ·Br IV. (HO_2C, CO_2H) ·NO_2

4.4′-Dibrom-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2′), 4.4′-Dibrom-diphensäure $C_{14}H_8O_4Br_2$, Formel III (H 924). Zur Bildung durch Oxydation von 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon vgl. UNDERWOOD, CLOUGH, *Am. Soc.* **51**, 585.

4-Nitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2′), 4-Nitro-diphensäure $C_{14}H_9O_6N$, Formel IV (H 925). Zur Bildung durch Oxydation von 2-Nitro-phenanthrenchinon vgl. MOORE, HUNTRESS, *Am. Soc.* **49**, 1328. — F: 220—221° (korr.) (M., H.). — Läßt sich durch Chinin nicht in optisch-aktive Komponenten spalten (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2238). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150—160° 7-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 1300) (M., H.). Gibt bei der Einw. von Thionylchlorid je nach den Bedingungen das Anhydrid (Syst. Nr. 2483) oder

das Dichlorid (s. u.) (B., R., *Soc.* **1927**, 1697). Schmeckt bitter (M., H.). — Chininsalz. Krystalle. Schmilzt unscharf bei 180° (B., R., *Soc.* **1927**, 2238). Höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_{546,1}$: +106,4°.

4-Nitro-diphensäure-dichlorid $C_{14}H_7O_4NCl_2$ = ClOC·C_6H_4·$C_6H_3(NO_2)$·COCl. *B.* Durch langsames Zugeben von 4-Nitro-diphensäure zu warmem Thionylchlorid (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1697). — Blaßgelbes Krystallpulver (aus Benzol + Petroläther). F: 90—92°.

4-Nitro-diphensäure-amid-(2), 4-Nitro-2-diphenamidsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2$ = HO_2C·C_6H_4·$C_6H_3(NO_2)$·CO·NH_2. *B.* Neben 4-Nitro-diphensäure-amid-(2′) durch Behandeln von [4-Nitro-diphensäure]-anhydrid (Syst. Nr. 2483) mit eiskaltem wäßrigem Ammoniak (MOORE, HUNTRESS, *Am. Soc.* **49**, 1332). — Krystalle (aus Alkohol). F: 203—204° (korr.). — Gibt beim Behandeln mit eiskalter Kaliumhypobromit-Lösung 2-Nitro-phenanthridon (Formel V; Syst. Nr. 3117).

4-Nitro-diphensäure-amid-(2′), 4-Nitro-2′-diphenamidsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2$ = H_2N·CO·C_6H_4·$C_6H_3(NO_2)$·CO_2H. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 164—165° (korr.) (MOORE, HUNTRESS, *Am. Soc.* **49**, 1332). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumhypobromit-Lösung unter Eiskühlung 7-Nitro-phenanthridon (Formel VI; Syst. Nr. 3117).

V. [Strukturformel: CO·NH, ·NO_2] VI. [Strukturformel: O_2N·, CO·NH] VII. [Strukturformel: HO_2C, CO_2H, NO_2]

5-Nitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2′), **5-Nitro-diphensäure** $C_{14}H_9O_6N$, Formel VII (H 925). Läßt sich durch Brucin nicht in optisch-aktive Komponenten spalten (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2238). Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 160° 6(?)-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 1300). — Brucinsalz. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_{546,1}$: —10,4° bis —11,1° (14,7 n-Essigsäure; c = 2,5).

6-Nitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2′), 6-Nitro-diphensäure $C_{14}H_9O_6N$, Formel VIII auf S. 660.

a) ***Inakt. 6-Nitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2′), dl-6-Nitro-diphensäure*** $C_{14}H_9O_6N$ = HO_2C·C_6H_4·$C_6H_3(NO_2)$·CO_2H (H 925). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 155° 5-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 1300) (MOORE, HUNTRESS, *Am. Soc.* **49**, 1330). Wird durch Morphin oder Chinin in die optisch-aktiven Komponenten gespalten (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1696).

Dichlorid $C_{14}H_7O_4NCl_2$ = ClOC·C_6H_4·$C_6H_3(NO_2)$·COCl. *B.* Durch langsames Zugeben von 6-Nitro-diphensäure zu warmem Thionylchlorid (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1698). — Blaßgelbes Pulver. F: 87°.

b) ***Rechtsdrehende 6-Nitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2′), d-6-Nitro-diphensäure*** $C_{14}H_9O_6N$ = HO_2C·C_6H_4·$C_6H_3(NO_2)$·CO_2H. *B.* Durch Spaltung von dl-6-Nitro-diphensäure mit Hilfe von Morphin oder Chinin (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1696, 2236). — $[\alpha]_{546,1}$: +65,2° (Alkohol; c = 3), —434° (0,4 n-Natronlauge; c = 4,7, berechnet auf freie Säure) (B., R., *Soc.* **1927**, 2236). — Racemisiert sich bei 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid oder 6-stdg. Kochen mit Eisessig; das Natriumsalz racemisiert sich in wäßr. Lösung bei Raumtemperatur in 51 Tagen (B., R., *Soc.* **1927**, 2236). Geschwindigkeit der Racemisierung in Cyclohexanon in Glas- und Quarzgefäßen bei 60° (Halbwertszeit 180 bzw. 900 Min.): KUHN, WAGNER-JAUREGG, *Naturwiss.* **17** [1929], 103; *M.* **53/54**, 808. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160° 5-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 1300) (B., R., *Soc.* **1927**, 2236). — Chininsalz. $[\alpha]_{546,1}$: +286,6° (Chloroform; c = 2,5) (B., R., *Soc.* **1927**, 2236). Ist in Alkohol etwas schwerer löslich als das Chininsalz der l-Form.

c) ***Linksdrehende 6-Nitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2′), l-6-Nitro-diphensäure*** $C_{14}H_9O_6N$ = HO_2C·C_6H_4·$C_6H_3(NO_2)$·CO_2H. *B.* Durch Spaltung von dl-6-Nitro-diphensäure mit Hilfe von Morphin oder Chinin (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1696, 2236). — $[\alpha]_{546,1}$: —66,4° (Alkohol; c = 4,9), +433° (0,26 n-Natronlauge; c = 4,7, berechnet auf freie Säure) (B., R., *Soc.* **1927**, 2236). — Liefert beim Auflösen in überschüssigem Thionylchlorid ein Gemisch aus l- und dl-6-Nitro-diphensäure-dichlorid (F: 65—68°; $[\alpha]_{546,1}$: —209,5° in Chloroform) (B., R., *Soc.* **1927**, 2236). — Chininsalz. $[\alpha]_{546,1}$: —122,4° (Chloroform; c = 2,5) (B., R., *Soc.* **1927**, 2236).

4.4′-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2′), 4.4′-Dinitro-diphensäure $C_{14}H_8O_8N_2$, Formel IX auf S. 660 (H 925). Zur Konfiguration vgl. UNDERWOOD, KOCHMANN, *Am. Soc.* **46**, 2076. — *B.* Zur Bildung durch Oxydation von 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon (H 925) vgl. U., Ko., *Am. Soc.* **46**,

2074. Beim Erhitzen von 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure mit N.N-Diäthyl-m-phenylendiamin, Natriumcarbonat und Kupferpulver in Isoamylalkohol (TUTTLE, *Am. Soc.* **45**, 1913). — Farblose, lösungsmittelhaltige Nadeln (aus Alkohol) (T.), Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser) (T.) oder Blättchen mit 1 H_2O (aus 20%igem Alkohol) (KUHN, ALBRECHT, *A.* **455**, 289, 290). Schmilzt wasserfrei bei 257° (T.), 257—258° (korr.) (KUHN, A.). — Läßt sich nicht in optische Antipoden spalten (KUHN, A., *A.* **455**, 282, 297; vgl. a. CHRISTIE, KENNER, *Soc.* **121**, 616). Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 290° unter 12 mm Druck 4.4'-Dinitro-diphenyl (KUHN, A., *A.* **455**, 290). Wird beim Erhitzen mit 95%iger Schwefelsäure auf 125—130° oder mit Acetanhydrid und Eisessig auf 130—140° nicht verändert (U., Ko., *Am. Soc.* **46**, 2074, 2076); das Anhydrid entsteht beim Kochen eines Gemisches von 4.4'-Dinitro-diphensäure mit 4.4'-Dinitro-diphensäuredichlorid und Acetanhydrid (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1697). Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,51) und Schwefelsäure auf 100° 4.6.4'.6'-Tetranitro-diphensäure (CH., KE., *Soc.* **121**, 619).

Dichlorid $C_{14}H_6O_6N_2Cl_2$ = $ClOC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$ (H 925). Beim Erhitzen mit 4.4'-Dinitro-diphensäure und Acetanhydrid entsteht [4.4'-Dinitro-diphensäure]-anhydrid (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 1697).

VIII. (HO_2C, CO_2H, NO_2) IX. (HO_2C, CO_2H, O_2N, NO_2) X. (HO_2C, CO_2H, NO_2, NO_2) XI. (HO_2C, CO_2H, O_2N, NO_2)

4.6'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4.6'-Dinitro-diphensäure $C_{14}H_8O_8N_2$, Formel X.

a) ***Inakt. 4.6'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), dl-4.6'-Dinitro-diphensäure*** $C_{14}H_8O_8N_2$ = $HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ (H 925 als 6.6'-Dinitro-diphensäure, β-Dinitrodiphensäure aufgeführt). Zur Konstitution vgl. a. KUHN, ALBRECHT, *A.* 455, 274, 281. Das von J. SCHMIDT, KÄMPF (*B.* **36** [1903], 3746, 3748; vgl. a. SCHULTZ, *A.* **208** [1880], 105) benutzte Ausgangsmaterial war 2.5-Dinitro-phenanthrenchinon (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* **1926**, 671; KUHN, A.; J. SCHMIDT, Priv.-Mitt.). — Kann mit Chinin, aber nicht mit Brucin in die optisch-aktiven Komponenten gespalten werden (CH., H., KE., *Soc.* **1926**, 675; KUHN, A., *A.* **455**, 294). Liefert bei vorsichtigem Erhitzen mit Kupferpulver auf 285° unter 30 mm Druck 2.4'-Dinitro-diphenyl (CH., H., KE., *Soc.* **1926**, 674). Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,51) und Schwefelsäure auf 100° 4.6.4'.6'-Tetranitro-diphensäure (CH., KE., *Soc.* **121**, 619). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_8O_8N_2 + 2^1/_2 H_2O$. Tafeln (aus Wasser). F: 209° (Zers.) (CH., H., KE.). $[\alpha]_D$: —13,3° (10n-Essigsäure; p = 1,5).

Dimethylester $C_{16}H_{12}O_8N_2$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Ist H 926 als 6.6'-Dinitro-diphensäure-dimethylester aufgeführt (vgl. CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* **1926**, 671; vgl. a. KUHN, ALBRECHT, *A.* **455**, 281).

Diäthylester $C_{18}H_{16}O_8N_2$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen. F: 114° bis 115° (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* **1926**, 673).

Dichlorid $C_{14}H_6O_6N_2Cl_2$ = $ClOC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 120° (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* **1926**, 673).

Diamid $C_{14}H_{10}O_6N_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 247,5° (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* **1926**, 674).

b) ***Rechtsdrehende 4.6'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), d-4.6'-Dinitro-diphensäure*** $C_{14}H_8O_8N_2$ = $HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Chinin (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* **1926**, 676; KUHN, ALBRECHT, *A.* **455**, 294). — F: 296° (CH., H., KE.), 303—304° (korr.) (KUHN, A.). $[\alpha]_D^{14}$: +26,9° (Äther; p = 1) (CH., H., KE.); $[\alpha]_D^{21}$: —212,6° (2n-Sodalösung; c = 2, berechnet auf freie Säure) (KUHN, A.). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{15}$: —186,4° (Wasser; p = 0,66) (CH., H., KE.). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_8O_8N_2 + ^1/_2 C_2H_5 \cdot OH$. F: 178—179° (Zers.). $[\alpha]_D^{16}$: —218,1° (Chloroform; p = 1,4 für alkoholfreies Salz) (CH., H., KE.).

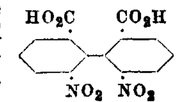
c) ***Linksdrehende 4.6'-Dinitro-diphenyl-carbonsäure-(2.2'), l-4.6'-Dinitro-diphensäure*** $C_{14}H_8O_8N_2$ = $HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Chinin (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* **1926**, 676; KUHN, ALBRECHT, *A.* 455, 294). — F: 296° (CH., H., KE.). $[\alpha]_D^{15}$: —26,5° (Äther; p = 0,9) (CH., H., KE.); $[\alpha]_D^{17}$: +176°; $[\alpha]_D^{73,5}$: +142° (2n-Sodalösung; c = 2, berechnet auf freie Säure) (KUHN, A.). — Geschwindigkeit der Racemisierung durch 2n-Sodalösung (Halbwertszeit bei 73,5° ca. 215 Min., bei 98,2° 18 Min.) oder konz. Schwefelsäure (Halbwertszeit bei 98—100° 230 Min.): KUHN, A., *A.* **455**,

295. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{15}$: +179,4° (Wasser; p = 1,3) (CH., H., KE.). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_8O_8N_2$ (bei 120° getrocknet). F: 162—163°; $[\alpha]_D^{16}$: —62,1° (Chloroform; p = 1,4) (CH., H., KE.).

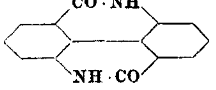
5.5'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 5.5'-Dinitro-diphensäure $C_{14}H_8O_8N_2$, Formel XI. *B.* Durch Kochen des Dimethylesters mit 70%iger Schwefelsäure (PUFAHL, *B.* 62, 2819). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig); F: 285—287° (korr.; Zers.). Hellgelbe Nadeln mit $2CH_3 \cdot OH$ (aus Methanol). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_8O_8N_2$. Schmilzt bei 190—200°. Fast unlöslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, löslich in 100 Tln. heißem Wasser.

Dimethylester $C_{16}H_{12}O_8N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von geschmolzenem 2-Jod-4-nitro-benzoesäure-methylester mit Kupferpulver auf 200° (PUFAHL, *B.* 62, 2819). — Gelbe Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 161° (korr.).

6.6'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 6.6'-Dinitro-diphensäure $C_{14}H_8O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. Die H 925 unter dieser Formel beschriebene Verbindung wurde als 4.6'-Dinitro-diphensäure (S. 660) erkannt (CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, *Soc.* 1926, 671; KUHN, ALBRECHT, *A.* 455, 281).



a) ***Inakt. 6.6'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), dl-6.6'-Dinitro-diphensäure*** $C_{14}H_8O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des Dimethylesters oder des Diäthylesters mit ca. 70%iger Schwefelsäure (KENNER, STUBBINGS, *Soc.* 119, 598; KUHN, ALBRECHT, *A.* 455, 289). — Blättchen (aus Eisessig oder Benzol). F: 262° bis 263° (korr.) (KUHN, A.), 258—259° (KE., ST.). — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten (CHRISTIE, KE., *Soc.* 121, 617). Liefert beim Erwärmen mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Eisessig das Dilactam der 6.6'-Diamino-diphensäure (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3540) (KE., ST., *Soc.* 119, 601). Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,51) und Schwefelsäure auf 100° 4.6.4'.6'-Tetranitro-diphensäure (CH., KE., *Soc.* 121, 619). — Bleisalz. Krystalle. Löslich in heißem Wasser (KE., ST.). — Über weitere Salze vgl. KE., ST.



Dimethylester $C_{16}H_{12}O_8N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Die H 926 so formulierte Verbindung war 4.6'-Dinitro-diphensäure-dimethylester. — *B.* 6.6'-Dinitro-diphensäure-dimethylester entsteht beim Erhitzen von 2-Chlor-3-nitro-benzoesäure-methylester mit Kupferpulver auf 225—235° (KENNER, STUBBINGS, *Soc.* 119, 598). — Gelbliche Tafeln (aus Benzol). F: 132—133°.

Diäthylester $C_{18}H_{16}O_8N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Jod-3-nitro-benzoesäure-äthylester mit Kupferpulver auf 225—235° (KENNER, STUBBINGS, *Soc.* 119, 599; vgl. KUHN, ALBRECHT, *A.* 455, 289). — Gelbe Krystalle. F: 140—142° (KE., ST.). — Liefert mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Eisessig unterhalb 40° das Dilactam der 6.6'-Diamino-diphensäure (Syst. Nr. 3540) und ein basisches Öl, das beim Aufbewahren in ein gelbes, schwer lösliches Produkt übergeht (KE., ST.).

Dichlorid $C_{14}H_6O_6N_2Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. Prismen. F: 157° (KENNER, STUBBINGS, *Soc.* 119, 599). — Gibt mit Hydrazinhydrat in Benzol cyclisches 6.6'-Dinitro-diphensäure-hydrazid (Syst. Nr. 3595).

Diamid $C_{14}H_{10}O_6N_4 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 276° (Zers.) (KENNER, STUBBINGS, *Soc.* 119, 599).

b) ***Rechtsdrehende 6.6'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), d-6.6'-Dinitro-diphensäure*** $C_{14}H_8O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Brucin[1]) (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 121, 617; vgl. a. KUHN, ALBRECHT, *A.* 455, 291). — F: 230—231° (CH., KE.). — Zeigt bei 4-wöchigem Aufbewahren in Substanz oder 3-tägigem Stehenlassen der Lösung in überschüssiger 2n-Sodalösung keine Veränderung der Drehung (K., A.). Racemisiert sich bei 9-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 98° oder bei $2^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140—150° nur unbedeutend (K., A.). Beim Erhitzen der Lösung in überschüssiger 2n-Sodalösung auf 140° bis 160° vermindert sich die Drehung unter partieller Zersetzung in 2 Stdn. um 4%, in 60 Stdn. um 22% (K., A.). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{25}$: +225,3° (Wasser; p = 1,8) (CH., KE.). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_8O_8N_2 + 8,5\,H_2O$. F: 261° (Zers.) (CH., KE.). $[\alpha]_D$: +61,2° (wasserfreies Salz in Chloroform; p = 1,7). 1 g löst sich in ca. 375 cm³ siedendem Wasser und in 3750 cm³ Wasser bei Zimmertemperatur.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] fanden INGERSOLL, LITTLE (*Am. Soc.* 56 [1934], 2124) in d-α-Phenäthylamin eine zur Spaltung besonders brauchbare Base. Sie geben an F: 231—231,5° (korr.); $[\alpha]_D^{25}$: +127,0° (freie Säure in Methanol); $[\alpha]_D^{27}$: +233,3° (Natriumsalz in Wasser).

c) ***Linksdrehende 6.6'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), l-6.6'-Dinitro-diphensäure*** $C_{14}H_8O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Brucin (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* **121**, 617). — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 230—238°. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{25}$: —169,7° (Wasser; p = 0,09). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_8O_8N_2 + 4H_2O$. F: 207—208° (Zers.). $[\alpha]_D$: —43,7° (Chloroform; p = 1,4 für wasserfreies Salz); 1 g löst sich in ca. 95 cm³ siedendem Wasser.

I. O_2N-[C_6H_2(HO₂C)]-[C_6H_2(CO_2H)(NO_2)]-NO_2 II. H_2N-[C_6H_3]-CO·NH-[C_6H_2(CO_2H)]-NH_2

4.6.4'-Trinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4.6.4'-Trinitro-diphensäure $C_{14}H_7O_{10}N_3$, Formel I.

a) Inaktive Form, dl-4.6.4'-Trinitro-diphensäure. *B.* Beim Kochen von 2.4.7-Trinitro-phenanthrenchinon mit Chromschwefelsäure (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* **123**, 780, 783; **1926**, 473). — F: 292° (CH., KE., *Soc.* **1926**, 473). — Läßt sich mit Hilfe von Chinidin oder besser mit Hilfe von Chinin (CH., KE., *Soc.* **1926**, 473) oder mit Hilfe von Brucin (CH., KE., *Soc.* **123**, 784; KUHN, ALBRECHT, *A.* **458**, 226) in die optisch-aktiven Komponenten spalten. Gibt bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in Eisessig oder mit Zinn und Salzsäure bei 100° 2.7-Diamino-phenanthridon-carbonsäure-(4) (Formel II; Syst. Nr. 3441) (CH., KE., *Soc.* **1926**, 475). Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpeterschwefelsäure auf 100° 4.6.4'.6'-Tetranitro-diphensäure (CH., KE., *Soc.* **123**, 784).

b) Rechtsdrehende Form, d-4.6.4'-Trinitro-diphensäure[1]. *B.* Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Chinidin oder besser Chinin (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* **1926**, 474) oder mit Hilfe von Brucin (CH., KE., *Soc.* **123**, 784; KUHN, ALBRECHT, *A.* **458**, 226). — Prismen. F: 281—282° (Zers.) (CH., KE., *Soc.* **123**, 785; **1926**, 474), 279—280° (korr.; Zers.) (KUHN, A.). $[\alpha]_D$: +23,5° (Äther; p = 3) (CH., KE., *Soc.* **1926**, 474). — Die Lösung in 2n-Sodalösung racemisiert sich bei 74,6° mit einer Halbwertszeit von 407 Min., bei 98,6° mit einer solchen von 50 Min. (KUHN, A.). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: —151,1° (Wasser; p = 0,8) (CH., KE., *Soc.* **1926**, 474). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_7O_{10}N_3$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 222° (Zers.); $[\alpha]_D^{19}$: —156,1° (10n-Essigsäure; p = 1,25) (CH., KE., *Soc.* **1926**, 473). — Chinidinsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_7O_{10}N_3 + 2C_2H_5 \cdot OH$. Prismen (aus Alkohol). F: 178°; $[\alpha]_D$: +109,9° (Chloroform; p = 0,7) (CH., KE., *Soc.* **1926**, 474; vgl. *Soc.* **123**, 784). — Brucinsalz. F: 235—236° (korr.; Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: —9,5° (10,4n-Essigsäure) (KUHN, A., *A.* **458**, 226). Schwer löslich in Aceton.

c) Linksdrehende Form, l-4.6.4'-Trinitro-diphensäure[1]. *B.* Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Chinidin oder besser Chinin (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* **1926**, 474) oder mit Hilfe von Brucin (CH., KE., *Soc.* **123**, 784; KUHN, ALBRECHT, *A.* **458**, 226). — F: 281—282° (korr.; Zers.) (KUHN, A.). $[\alpha]_D$: —15,1° (Äther; p = 3) (CH., KE., *Soc.* **1926**, 474). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: +136,6° (Wasser; p = 1) (CH., KE., *Soc.* **1926**, 474). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_7O_{10}N_3$. F: 176° (Zers.); $[\alpha]_D^{19}$: —77,5° (Chloroform; p = 0,5) (CH., KE., *Soc.* **1926**, 473). — Chinidinsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_7O_{10}N_3 + {}^1/_2\,C_2H_5 \cdot OH$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 228°; $[\alpha]_D$: —189,2° (Chloroform; p = 0,7) (CH., KE., *Soc.* **1926**, 474; vgl. *Soc.* **123**, 784). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_7O_{10}N_3 + 1^1/_2 H_2O$. F: 239—240° (Zers.); löslich in 1700 Tln. kaltem Wasser; $[\alpha]_D$: —20,8° (10 n-Essigsäure; c = 1) (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* **123**, 784). Hiermit vielleicht identisch ist ein in Aceton leicht lösliches Brucinsalz von KUHN, ALBRECHT (*A.* **458**, 226), aus dem ein Natriumsalz von $[\alpha]_D^{20}$: +33,3° erhalten wurde.

4.6.4'.6'-Tetranitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4.6.4'.6'-Tetranitro-diphensäure $C_{14}H_6O_{12}N_4$, Formel III (H 926).

a) ***Inakt. 4.6.4'.6'-Tetranitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), dl-4.6.4'.6'-Tetranitro-diphensäure*** $C_{14}H_6O_{12}N_4 = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Bildung aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure-methylester (ULLMANN, *A.* **366**, 89; H 926) verseift man den erhaltenen Dimethylester zweckmäßiger mit 65%iger Schwefelsäure (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* **121**, 618). Beim Erwärmen von 4.4'-, 4.6'- oder 6.6'-Dinitro-diphensäure (CH., KE., *Soc.* **121**, 619) oder von 4.6.4'-Trinitro-diphensäure (CH., KE., *Soc.* **123**, 780, 784) mit Salpeterschwefelsäure auf 100°. — Tafeln (aus Wasser) (CH., KE., *Soc.* **121**, 619); Stäbchen (aus Alkohol) (KUHN, ALBRECHT, *A.* **458**, 222). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 288—289° (CH., KE., *Soc.* **121**, 619; KU., A.), bei raschem Erhitzen in einem auf 260° vorgewärmten Bad bei 295—296° (KU., A.). — Läßt sich mit Hilfe von Brucin (CH., KE., *Soc.* **121**, 619; *Soc.* **123**, 782; vgl. KU., A.)

[1] Zur Bezeichnung der aktiven Formen als d- und l-4.6.4'-Trinitro-diphensäure vgl. CHRISTIE, KENNER, *Soc.* **1926**, 474.

oder Chinidin (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2236) in die optisch-aktiven Komponenten spalten. Gibt bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure in Eisessig das Dilactam der 4.6.4'.6'-Tetraamino-diphensäure (Formel IV; Syst. Nr. 3773a) (CH., KE., *Soc.* 1926, 474).

III. $O_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2H) - C_6H_2(NO_2)(CO_2H) \cdot NO_2$ IV. H_2N·(Dilactam, CO·NH / NH·CO)·NH_2 V. (HO₂C, CO₂H-Diphenyl)

Dimethylester $C_{16}H_{10}O_{12}N_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 926). *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 121, 619). — Krystallisiert aus Methanol in lösungsmittelfreien Nadeln (F: 169°), aus Benzol in gelblichen Prismen mit $^1/_2\,C_6H_6$ (F: 148°), aus Xylol in gelben Prismen mit $^1/_2\,C_8H_{10}$ (F: 152°); der von ULLMANN (*A.* 366, 88) angegebene Schmelzpunkt 176° konnte nicht beobachtet werden (CH., K., *Soc.* 121, 619; 123, 782).

Diäthylester $C_{18}H_{14}O_{12}N_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthylhalogenid (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 121, 619). — Benzolhaltige Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei 103° unter Abgabe von Benzol, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 125°.

b) ***Rechtsdrehende 4.6.4'.6'-Tetranitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), d-4.6.4'.6'-Tetranitro-diphensäure*** $C_{14}H_6O_{12}N_4 = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Brucin (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 121, 619; 123, 782; vgl. KUHN, ALBRECHT, *A.* 458, 223) oder Chinidin (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2236). — Gelbe Krystalle mit 3 H_2O (durch Ansäuern des Brucinsalzes); schmilzt bei 53—54°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 226—227° (CH., KE., *Soc.* 123, 782; B., R.). Gelbliche Krystalle; sintert bei 220°; F: 258—259° (korr.) (KUHN, A.). $[\alpha]_{546,1}$: +142,3° (Alkohol; c = 1,85), +190,5° (0,1 n-Natronlauge; c = 2,1, auf freie Säure berechnet) (B., R.); $[\alpha]_D$: +115° (0,1 n-Natronlauge; p = 1,6, auf Natriumsalz berechnet) (CH., KE., *Soc.* 123, 782); $[\alpha]_D^{22}$: +100,7° (2n-Sodalösung; c = 0,9, auf freie Säure berechnet) (KUHN, A.). Rotationsdispersion von Lösungen in Alkohol und in 0,1 n-Natronlauge: B., R., *Soc.* 1927, 2237. — Verliert bei 9-stdg. Kochen mit Acetanhydrid 25% der Aktivität (B., R.); racemisiert sich nicht beim Kochen mit 2 n-Sodalösung oder beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 160—170° (KUHN, A.). — Chinidinsalz. F: 252° (Zers.); $[\alpha]_{546,1}$: +243,5° (14,7 n-Essigsäure; c = 2,2) (BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2237). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_6O_{12}N_4$. Gelbe Plättchen (aus Wasser) (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 121, 619), Nadeln (aus Aceton) (KUHN, ALBRECHT, A. 458, 223). F: 252° (Zers.) (CH., KE., *Soc.* 121, 619), 255° (korr.; Zers.) (KUHN, A.). $[\alpha]_D$: +22,2° (10,4 n-Essigsäure; p = 1) (CH., KE., *Soc.* 121, 619). Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, leicht in Essigsäure; 1 g löst sich in ca. 3500 cm³ siedendem Wasser (CH., KE., *Soc.* 121, 619).

c) ***Linksdrehende 4.6.4'.6'-Tetranitro-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), l-4.6.4'.6'-Tetranitro-diphensäure*** $C_{14}H_6O_{12}N_4 = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Brucin (CHRISTIE, KENNER, *Soc.* 121, 619; 123, 782; vgl. KUHN, ALBRECHT, *A.* 458, 223); über die Bildung durch Spaltung mit Hilfe von Chinidin vgl. BELL, ROBINSON, *Soc.* 1927, 2236. — Gelbe Krystalle mit 3 H_2O (durch Ansäuern des Brucinsalzes); schmilzt bei 52—53°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 226° (CH., KE., *Soc.* 123, 783). — Wird beim Kochen mit Thionylchlorid nicht racemisiert (B., R.). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: —116° (Wasser; p = 1,2) (CH., KE., *Soc.* 123, 783). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{14}H_6O_{12}N_4 + 2,5H_2O$. F: 197° (Zers.) (CH., KE., *Soc.* 121, 620; 123, 783; vgl. a. KUHN, A.). 1 g löst sich in ca. 1500 g siedendem Wasser; $[\alpha]_D$: —39,4° (p = 1; 10,4 n-Essigsäure) (CH., KE., *Soc.* 121, 620).

2. ***Diphenyl-dicarbonsäure-(2.3')***, Isodiphensäure $C_{14}H_{10}O_4$, Formel V (H 926). *B.* Durch Oxydation von 2.3'-Dimethyl-diphenyl mit siedender verdünnter Permanganat-Lösung (MAYER, FREITAG, *B.* 54, 354). Beim Schmelzen von Fluorenon-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 1300) mit Kaliumhydroxyd (SIEGLITZ, SCHATZKES, *B.* 54, 2071). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140—150° geringe Mengen Fluorenon-carbonsäure-(1) (M., F.).

Diamid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Stäbchen (aus sehr verd. Ammoniak). F: 182—183° (MAYER, FREITAG, *B.* 54, 355).

3. ***Diphenyl-dicarbonsäure-(2.4')*** $C_{14}H_{10}O_4$, Formel VI auf S. 664 (H 926). *B.* Beim Schmelzen von Di-fluorenonyl-(2)-keton (E II 7, 849) mit Kaliumhydroxyd bei 260—270° (DZIEWONSKI, PANEK, *Bl. Acad. polon.* [A] 1927, 749; *C.* 1928 II, 445). Durch Oxydation von 2.4'-Dimethyl-diphenyl (o.p-Ditolyl) mit neutraler Permanganat-Lösung (GOMBERG, PERNERT,

Am. Soc. 48, 1380). — F: 265° (G., PE.). Schwer löslich in Wasser (G., PE.), sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol (D., PA.). — Spaltet beim Erhitzen Wasser ab unter Bildung von Fluorenon-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 1300) (G., PE.). — Silbersalz. Schmilzt entgegen älteren Angaben nicht beim Erhitzen, sondern zersetzt sich bei hoher Temperatur unter Abscheidung von Silber (G., PE.).

4. ***Diphenyl-dicarbonsäure-(3.4), 4-Phenyl-phthalsäure*** $C_{14}H_{10}O_4$, Formel VII. *B.* Durch Oxydation von 2-Methyl-4-phenyl-benzoesäure mit heißer sodaalkalischer Permanganat-Lösung (ZINCKE, NASSAUER bei v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* 55, 2184). — Krystalle. F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Benzin. — Geht beim Schmelzen oder besser beim Aufbewahren mit Acetylchlorid bei Zimmertemperatur in das Anhydrid (Syst. Nr. 2483) über.

VI. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4(CO_2H)$ VII. $C_6H_5\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2H$ VIII. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ IX. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

5. ***Diphenyl-dicarbonsäure-(3.5), 5-Phenyl-isophthalsäure*** $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$.

4'-Nitro-diphenyl-dicarbonsäure-(3.5), 5-[4-Nitro-phenyl]-isophthalsäure $C_{14}H_9O_6N$, Formel VIII. *B.* Neben 4-Nitro-benzoesäure bei der Oxydation von 3-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-benzoesäure mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 110—120° (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* 62, 2840). In sehr geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1.3-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-benzol mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 80—90° (V., F., W., *B.* 62, 2839). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: ca. 300° (korr.; Zers.). Löslich in kaltem Aceton und in heißem Wasser, Alkohol, Methanol und Eisessig, fast unlöslich in Chloroform und Benzol-Kohlenwasserstoffen, unlöslich in Petroläther.

Dimethylester $C_{16}H_{13}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. Blättchen (aus Methanol). F: 246° (korr.; Zers.) (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* 62, 2839). Schwer löslich in Methanol, Benzol und Toluol.

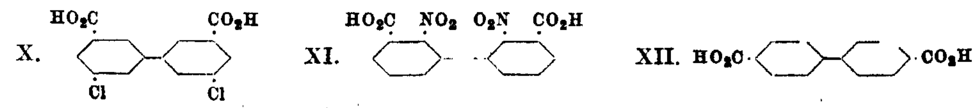
Diäthylester $C_{18}H_{17}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 172° bis 174° (VORLÄNDER, FISCHER, WILLE, *B.* 62, 2839). Löslich in Chloroform und Alkohol.

6. ***Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')*** $C_{14}H_{10}O_4$, Formel IX (H 927). *B.* Neben Benzoesäure beim Schmelzen von Dianthrachinonyl-(1.1') mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser bei 200° (ECKERT, *B.* 58, 321).

5.5'-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') $C_{14}H_8O_4Cl_2$, Formel X. *B.* Durch Hydrolyse des Dimethylesters mit verd. Natronlauge (MCALISTER, KENNER, *Soc.* 1928, 1916). — Krystallaggregate (aus Eisessig). F: 358—360°. Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Das Cinchoninsalz ist amorph, das Chinidinsalz ist ölig. — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2+C_{14}H_8O_4Cl_2$. Prismen (aus Methanol). F: 170—172°; zersetzt sich bei 174°. $[\alpha]_D$: —132° (Alkohol; p = 0,2). Schwer löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Aceton, Chloroform und Äther. — Morphinsalz $C_{17}H_{19}O_3N+C_{14}H_8O_4Cl_2$. Krystallaggregate (aus Methanol). F: 218—219°; zersetzt sich bei 223—225°. $[\alpha]_D$: —30° (Alkohol; p = 0,2). Schwer löslich in Methanol und Alkohol; unlöslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Äther. — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2+C_{14}H_8O_4Cl_2$. Prismen (aus Methanol). F: 178—179°; zersetzt sich bei 191—193°. $[\alpha]_D$: —5,2° (Chloroform; p = 0,8).

Dimethylester $C_{16}H_{12}O_4Cl_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Chlor-3-jod-benzoesäure-methylester mit Kupferpulver auf 265—270° (MCALISTER, KENNER, *Soc.* 1928, 1916). — Krystalle (aus Benzol). F: 156°.

2.2'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') $C_{14}H_8O_8N_2$, Formel XI. *B.* Durch Hydrolyse des Diäthylesters mit 70%iger Schwefelsäure (BURTON, HAMMOND, KENNER, *Soc.* 1926, 1804). — Gelbe Nadeln. F: 286° (Zers.).



Diäthylester $C_{18}H_{16}O_8N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Kupferpulver auf 3-Brom-2-nitro-benzoesäure-äthylester bei 180° (BURTON, HAMMOND, KENNER, *Soc.* 1926, 1804). — Tafeln (aus Petroläther). F: 113°.

7. ***Diphenyl - dicarbonsäure - (4.4')*** $C_{14}H_{10}O_4$, Formel XII (H 927). *B.* Neben überwiegenden Mengen Benzoesäure bei der Hydrierung von 4-Brom-benzoesäure bei Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat in 5%iger methylalkoholischer Kalilauge (BUSCH, SCHMIDT, *B.* **62**, 2618). — Zur Darstellung durch Oxydation von p.p-Ditolyl mit Chromessigsäure und mit Permanganat (H 927) vgl. WEISSBERGER, WILLIAMS, *Ph. Ch.* [B] **3**, 369. — Bei 18-stdg. Erhitzen mit etwas mehr als 4 Mol Brom und etwas Wasser auf 270—300° im Rohr entsteht ein rotes amorphes Produkt (R. MEYER, W. MEYER, TAEGER, *B.* **53**, 2051).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 927). Dipolmoment: 2,2 D (verd. Lösung; Benzol) (WEISSBERGER, WILLIAMS, *Ph. Ch.* [B] **3**, 372).

Diphenylester $C_{26}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. Blättchen. F: 213° (korr.); ist bis 245° (korr.) krystallin-flüssig (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* **105**, 235).

Dinitril, 4.4'-Dicyan-diphenyl $C_{14}H_8N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (H 928). *B.* Aus diazotiertem Benzidin und warmer wäßriger Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung (FERRISS, TURNER, *Soc.* **117**, 1149). — F: 235° (unkorr.) (F., T.). Dipolmoment: 1,14 D (verd. Lösung; Benzol) (BRETSCHER, *Helv. phys. Acta* **1** [1928], 361; *C.* **1929** II, 2155).

2.2'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') $C_{14}H_8O_8N_2$, Formel XIII (H 928). *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-benzoesäure durch Erhitzen mit Kupferpulver (BELL, ROBINSON, *Soc.* **1927**, 2238). — Läßt sich durch Brucin nicht in die optisch-aktiven Komponenten spalten.

3.3'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dinitril, 3.3'-Dinitro-4.4'-dicyan-diphenyl $C_{14}H_6O_4N_4$, Formel XIV. Die von CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT (*Soc.* **103**, 2082) aus diazotiertem 3.3'-Dinitro-benzidin und Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung erhaltene, als Tetranitro-benzerythren-dicarbonsäuredinitril (E I **9**, 423) aufgefaßte Verbindung wurde als nicht rein erhaltenes 3.3'-Dinitro-4.4'-dicyan-diphenyl erkannt (HODGSON, HOLT, *Soc.* **1934**, 1431). Reines 3.3'-Dinitro-4.4'-dicyan-diphenyl bildet rote Blättchen (aus Nitrobenzol); F: 280° (H., H., *Soc.* **1934**, 1433).

XIII. $HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2)$—$C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ (O₂N, NO₂) XIV. $NC \cdot C_6H_3(NO_2)$—$C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ XV. H_2C—H_2C (Acenaphthen) $\cdot CO_2H$, $\cdot CO_2H$

8. ***Acenaphthen - dicarbonsäure - (5.6)*** $C_{14}H_{10}O_4$, Formel XV (E I 401). *B.* Aus 5.6-Diacetyl-acenaphthen oder 5.6-Bis-chloracetyl-acenaphthen (E II 7, 703, 704) durch Einw. von alkal. Hypochlorit-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 479916; *Frdl.* **16**, 517). — Schmilzt nicht bis 300°.

2. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{12}O_4$.

1. ***Diphenylmethan - α.α - dicarbonsäure, Diphenylmalonsäure*** $C_{15}H_{12}O_4 = (C_6H_5)_2C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{19}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben etwas Phenyltartronsäure-diäthylester aus Mesoxalsäure-diäthylester und Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 70° (DOX, THOMAS, *Am. Soc.* **45**, 1813). — Prismen (aus Alkohol). F: 58—59°. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung unter Druck auf 106—108° Diphenylessigsäure und Diphenylacetamid.

2. ***Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2')*** $C_{15}H_{12}O_4$, Formel I (H 928). *B.* Durch Reduktion des Lactons der Diphenylcarbinol-dicarbonsäure-(2.2') (vgl. H 928) mit rotem Phosphor und Jod in siedendem Eisessig (BUTLER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2618). — F: 261°. — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure je nach den Bedingungen 4-Nitro-diphenylmethan-carbonsäure-(2.2') oder 4.4'-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2'). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{15}H_{12}O_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 180—182° (Zers.). $[\alpha]_D$: —27,3° (Chloroform).

4-Nitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2') $C_{15}H_{11}O_6N$, Formel II. *B.* Durch Eintragen von 1 cm³ rauchender Salpetersäure (D: 1,50) in eine Lösung von 2 g Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2') in 20 cm³ konz. Schwefelsäure bei 10°, Erwärmen auf 80°, Zufügen von weiteren 0,8 cm³ Salpetersäure und 18-stdg. Erwärmen auf 80—85° (BUTLER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2619). — Blaßgelbe Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 284—285°.

I. $C_6H_4(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(CO_2H)$ II. $C_6H_4(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot NO_2$ III. $O_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot NO_2$

4.4'-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2') $C_{15}H_{10}O_8N_2$, Formel III. *B.* Aus Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2') und Salpeterschwefelsäure bei —5° (BUTLER, ADAMS,

Am. Soc. 47, 2618; vgl. DUVAL, *C. r.* 141 [1905], 198). — Blaßgelbe Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 237—238°. — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2+C_{15}H_{10}O_8N_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 210° (Zers.). $[\alpha]_D$: —6,5° (Chloroform).

3. ***Diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4')*** $C_{15}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2.2'-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4') $C_{15}H_{10}O_8N_2$, Formel IV (H 930). Blaßgelbe Krystalle. F: 286° (BUTLER, ADAMS, *Am. Soc.* 47, 2619). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2+C_{15}H_{10}O_8N_2$. Krystalle. Zersetzt sich bei 136—141°. $[\alpha]_D$: —2,5° (Chloroform) (B., A.).

IV. $HO_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ (O₂N, NO₂)

4. ***Derivate von Diphenylmethandicarbonsäuren*** $C_{15}H_{12}O_4 = CH_2(C_6H_4\cdot CO_2H)_2$ ***mit unbekannter Stellung der Carboxylgruppen.***

Dichlor-diphenylmethan-dicarbonsäure aus 2-Chlor-benzoesäure $C_{15}H_{10}O_4Cl_2 = HO_2C\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 50 g 2-Chlor-benzoesäure in 200 g konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur mit 4,8 g Paraformaldehyd, rührt bis zur Lösung und läßt 72 Stdn. stehen (WEIL, D.R.P. 416544; *C.* **1925** II, 1806; *Frdl.* **15**, 264). — F: 274°. Schwer löslich in Wasser.

Dichlor-diphenylmethan-dicarbonsäure aus 4-Chlor-benzoesäure $C_{15}H_{10}O_4Cl_2 = HO_2C\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 50 g 4-Chlor-benzoesäure in 400 g konz. Schwefelsäure unter Kühlung mit 12 g 40%iger Formaldehyd-Lösung, rührt bis zur Lösung und läßt 72 Stdn. stehen (WEIL, D.R.P. 416544; *C.* **1925** II, 1806; *Frdl.* **15**, 264). — Krystalle. Schmilzt etwas oberhalb 300°.

3. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{14}O_4$.

1. ***8-Phenyl-octatetraen-(1.3.5.7)-dicarbonsäure-(1.1), [η-Phenyl-β.δ.ζ-heptatrienyliden]-malonsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot[CH:CH]_3\cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Neben anderen Produkten durch Erhitzen von Malonsäure mit 1-Phenyl-heptatrien-(1.3.5)-al-(7) in Eisessig auf 100° (VORLÄNDER, FISCHER, KUNZE, *B.* 58, 1290). — Nicht rein erhalten. Orangerote Krystalle. F: ca. 195° (Zers.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkel-braungelbe Färbung. Die Lösung in Alkalilauge ist farblos.

2. ***1.2-Diphenyl-äthan-dicarbonsäure-(1.1), Phenyl-benzyl-malonsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(CO_2H)_2$.

Amid-nitril, Phenyl-benzyl-cyanacetamid $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Benzylchlorid auf Alkaliverbindungen des Phenylcyanacetamids (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 335994; *C.* **1921** IV, 126; *Frdl.* **13**, 808). — F: 135°.

Dinitril, Phenyl-benzyl-malonitril, α.α-Dicyan-dibenzyl $C_{16}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(CN)_2$ (H 930). *B.* Durch Destillation von Phenyl-benzyl-cyanacetamid mit Phosphorpentachlorid (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 335994; *C.* **1921** IV, 126; *Frdl.* **13**, 808). — F: 97°. Kp_{11}: 194°. — Gibt bei der Einw. von Kaliumhypobromit- oder -hypochlorit-Lösung 5-Phenyl-5-benzyl-hydantoin (Syst. Nr. 3595).

3. ***1.2-Diphenyl-äthan-dicarbonsäure-(1.2), Dibenzyl-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure, niedrigerschmelzende α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure,*** α-Dibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (H 930; E I 403). *B.* Neben überwiegenden Mengen meso-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure bei der Hydrierung von Diphenylmaleinsäure in Gegenwart von Platinschwarz in saurer Lösung (MADINAVEITIA, RIBAS, *An. Soc. españ.* **23**, 96; *C.* **1925** I, 2554). Aus der höherschmelzenden α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure durch Erhitzen auf 230° und Hydrolyse des entstandenen Anhydrids mit Kalilauge (E. BERNER, zit. bei KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 503) oder durch 2-stdg. Erhitzen des Bariumsalzes mit Wasser auf 180° (vgl. H 931) (MA., RI., *An. Soc. españ.* **23**, 138; *C.* **1925** II, 1028). Das Lithiumsalz entsteht bei der Einw. von Kohlendioxyd auf das aus Stilben und Lithium in Äther erhaltene α.α'-Dilithium-dibenzyl (Syst. Nr. 2357) und auf die aus Isostilben und Lithium in Äther erhaltene Lithiumverbindung (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 107, 114). — Stäbchen (aus Eisessig); F: 241° (Zers.) (SCH., B.). Krystalle (aus Wasser); schmilzt bei 187° (korr.), wird wieder fest und schmilzt nochmals bei 229° (korr.) (K., W.-J.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 6692,1 cal_{15}/g (VERKADE, COOPS, *R.* **47**, 608). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. und 2. Stufe in 50%igem Methanol bei 20—20,5° (aus p_H-Messungen): K., W.-J., *B.* **61**, 500. — Oberflächenspannung der wäßr. Lösung des neutralen Natrium-

salzes: RIBAS, *An. Soc. españ.* **23**, 148; *C.* **1925** II, 1028. — $KC_{16}H_{13}O_4 + C_{16}H_{14}O_4 + 2H_2O$. Krystallaggregate. Gibt bei 110° 1 H_2O, bei 140° den Rest ab (MADINAVEITIA, RIBAS, *An. Soc. españ.* **23**, 138; *C.* **1925** II, 1028). — $KC_{16}H_{13}O_4$. Schuppen (M., R.). — $Ca(C_{16}H_{13}O_4)_2 + 4H_2O$. Schuppen (M., R.). — $Ba(C_{16}H_{13}O_4)_2 + 2C_{16}H_{14}O_4 + 4H_2O$. Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser (M., R.). — $Zn(C_{16}H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$. Nadeln (M., R.).

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 404). *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther + Benzol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 114). — Prismen (aus Propylalkohol). F: 169°; die Schmelze wird bei 191° klar. Sublimiert bei 110° in Tafeln.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 931; E I 404). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2448,8 kcal/Mol (BERNER, *Arch. Math. Naturvid.* **39**, Nr. 6, S. 120; *C.* **1926** II, 2538). Wärmetönung der Auflösung in Benzol: B.

Dinitril, niedrigerschmelzendes $\alpha.\alpha'$**-Dicyan-dibenzyl** $C_{16}H_{12}N_2 = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (H 931; E I 404). *B.* Zur Bildung neben dem höherschmelzenden Dinitril (s. u.) durch Einw. von Kaliumcyanid auf α-Phenyl-zimtsäurenitril (LAPWORTH, *Soc.* **83**, 998, 1003) vgl. a. LAPWORTH, MCRAE, *Soc.* **121**, 1710; I. G. Farbenind., D.R.P. 427416; *C.* **1926** II, 1100; *Frdl.* **15**, 1713. Ein Gemisch der stereoisomeren Dinitrile entsteht ferner beim Behandeln von α-Acetyl-benzylcyanid mit ca. 2%iger Natriummethylat-Lösung und äther. Jodlösung (HELLER, *J. pr.* [2] **120**, 196). dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäuredinitril entsteht aus α-Mercapto-phenylacetonitril oder besser aus α-Rhodan-phenylacetonitril (Syst. Nr. 1071) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig (KRETOW, PANTSCHENKO, Ж. **61**, 1985, 1986, 1990, 1992; *C.* **1930** I, 3551) und aus α.α'-Dicyan-dibenzylsulfid (Syst. Nr. 1071) beim Kochen mit Zinn(II)-chlorid und verd. Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig (K., P.). — F: 164° (K., P.).

b) ***meso-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure, höherschmelzende α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure,*** β-Dibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 932; E I 404). *B.* Beim Erwärmen des Diamids mit 50—70%iger Schwefelsäure auf 120° bis 125° (LAPWORTH, MCRAE, *Soc.* **121**, 1711). Neben geringen Mengen dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure bei der Hydrierung von Diphenylmaleinsäure in Gegenwart von Platinschwarz in saurer oder besser in neutraler Lösung (MADINAVEITIA, RIBAS, *An. Soc. españ.* **23**, 96; *C.* **1925** I, 2554). Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Stilbendikalium (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 115). Über Bildung beim Aufbewahren von d-, l- oder dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-anhydrid in wasserhaltigen Lösungsmitteln vgl. WREN, WRIGHT, *Soc.* **1929**, 140, 141[1]). — F: 237° (korr.) (KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 503). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (L., McR.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 6696,7 cal_{15}/g (VERKADE, COOPS, *R.* **47**, 608). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. und 2. Stufe in 50%igem Methanol bei 18,3° und 19,6° (aus p_H-Messungen): K., W.-J. — Das Ammoniumsalz gibt bei der trockenen Destillation unter 13 mm Druck bei 170—230° α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-imid (Syst. Nr. 3225) (L., McR.). — Natriumsalz. Oberflächenspannung der wäßr. Lösung: RIBAS, *An. Soc. españ.* **23**, 148; *C.* **1925** II, 1028. — $KC_{16}H_{13}O_4 + 5H_2O$. Zerfällt leicht in die freie Säure und das neutrale Kaliumsalz (MADINAVEITIA, RI., *An. Soc. españ.* **23**, 138; *C.* **1925** II, 1028).

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 404). *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther + Benzol (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 113, 115). — F: 220°.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 932; E I 405). *B.* Entsteht neben Diphenylmaleinsäure-diäthylester und Diphenylmaleinsäure beim Behandeln von Phenylbromessigester mit Natriumamid in Äther in der Kälte (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] **13** [1930], 395). — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2447,4 kcal/Mol (BERNER, *Arch. Math. Naturvid.* [B] **39**, Nr. 6, S. 128, 130; *C.* **1926** II, 2537). Wärmetönung der Auflösung in Benzol: B.

Diamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von 90%iger Schwefelsäure auf das aus α-Phenyl-zimtsäurenitril und Kaliumcyanid (vgl. H 931 bis 932) erhaltene Gemisch von dl- und meso-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-dinitril auf dem Wasserbad (LAPWORTH, MCRAE, *Soc.* **121**, 1710). — Prismen (aus Eisessig). Erweicht bei 295°; F: 310°. Unlöslich in Benzol, Petroläther und Äther, sehr schwer löslich in Aceton und Alkohol, schwer in kaltem Eisessig. — Liefert beim Erwärmen mit 50—70%iger Schwefelsäure auf 120° bis 125° meso-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure.

Dinitril, höherschmelzendes $\alpha.\alpha'$**-Dicyan-dibenzyl** $C_{16}H_{12}N_2 = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (H 932; E I 405). *B.* s. o. bei dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-dinitril. Entsteht ferner beim Kochen von α.α'-Dicyan-dibenzylsulfid (Syst. Nr. 1071) mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (KRETOW, PANTSCHENKO, Ж. **61**, 1984; *C.* **1930** I, 3551).

---

[1]) Vgl. darüber auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] WREN, MILLER, *Soc.* **1935**, 157.

c) ***Substitutionsprodukte der α.α'-Diphenyl-bernsteinsäuren.***

α-Phenyl-α'-[3-nitro-phenyl]-bernsteinsäure, m-Nitrodiphenylbernsteinsäure $C_{16}H_{13}O_6N$ = $HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Dinitrils mit konz. Salzsäure im Rohr bei 150—170° (BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] **109**, 369). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 235°.

Dinitril, 3-Nitro-α.α'-dicyan-dibenzyl $C_{16}H_{11}O_2N_3$ = $NC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CN$ (Gemisch von Stereoisomeren). *B.* Aus 3-Nitro-α-phenyl-zimtsäure-nitril beim Kochen mit Kaliumcyanid, Ammoniumchlorid und etwas Piperidin in wäßr. Alkohol oder beim Erwärmen mit Blausäure in Alkohol im Rohr auf dem Wasserbad (BRAND, LOEHR, *J. pr.* [2] **109**, 368). — Nadeln (aus Ameisensäure). Schmilzt bei 175—182°. Löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in kalter Ameisensäure.

α.α'-Bis-[4-nitro-phenyl]-bernsteinsäure-diamid, α.α'-Bis-[4-nitro-phenyl]-succinamid $C_{16}H_{14}O_6N_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von arsanilsaurem Natrium auf 4-Nitro-phenylbromacetamid in wäßrig-alkoholischer Sodalösung auf dem Wasserbad (FOURNEAU, NICOLITCH, *Bl.* [4] **43**, 1249). — Ziegelrote Krystalle (aus 65%iger Essigsäure). F: 212°. Unlöslich in Sodalösung, Wasser und Alkohol.

4. ***Dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2'), 1.2-Bis-[2-carboxy-phenyl]-äthan*** $C_{16}H_{14}O_4$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (H 933). *B.* Durch 38-stdg. Kochen des Diamids mit 40%iger wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FUSON, *Am. Soc.* **48**, 835).

Diamid $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen des Dinitrils mit 40%iger wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FUSON, *Am. Soc.* **48**, 835). — Nadeln (aus Alkohol). F: 241—242°. Schwer löslich in Alkohol. — Wird durch wäßrig-alkoholische Kalilauge sehr langsam hydrolysiert.

Dinitril, 2.2'-Dicyan-dibenzyl, 1.2-Bis-[2-cyan-phenyl]-äthan $C_{16}H_{12}N_2$ = $NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. Das Mol.-Gew. ist in Aceton ebullioskopisch bestimmt. — *B.* Bei der Einw. von Methyl- oder Äthylmagnesiumhalogeniden auf 2-Cyan-benzylbromid oder -jodid in Äther (FUSON, *Am. Soc.* **48**, 834). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 138,5—139,5°. Löslich in Benzol und heißem Aceton, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Äther. — Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure nicht verseift. Gibt bei 5-stdg. Kochen mit 40%iger wäßrig-alkoholischer Kalilauge das Diamid (s. o.) und geringe Mengen der freien Säure.

α.α'-Dibrom-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester, Dibromid des Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylesters $C_{18}H_{16}O_4Br_2$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester und Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei ca. 40°, neben anderen Produkten (RUGGLI, MEYER, *Helv.* **5**, 46). — Krystalle (aus Eisessig). F: 198° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Benzol, Toluol und Eisessig, schwer in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Pyridin auf dem Wasserbad oder mit Triäthylamin in Toluol im Rohr auf 170° Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester (R., M., *Helv.* **5**, 49). Gibt beim Kochen mit Kaliumcarbonat in 50%igem Alkohol Desoxybenzoin-dicarbonsäure-(2.2') und wenig Diphthalidyl-(3.3') (Syst. Nr. 2768) (R., M., *Helv.* **5**, 56); Desoxybenzoin-dicarbonsäure-(2.2') entsteht wahrscheinlich auch bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung oder alkoh. Kalilauge unter verschiedenen Bedingungen, neben Stilben-dicarbonsäure-(2.2'), geringen Mengen einer Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ (F: 250° unter Dunkelrotfärbung) und anderen Produkten (R., M., *Helv.* **5**, 49).

α.α'-Dibrom-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester, Dibromid des Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylesters $C_{20}H_{20}O_4Br_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester und Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung mit Eis (RUGGLI, MEYER, *Helv.* **5**, 44). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°; zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur unter Abspaltung von Äthylbromid und erstarrt dabei wieder.

α.α'-Dibrom-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2')-diphenylester, Dibromid des Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-diphenylesters $C_{28}H_{20}O_4Br_2$ = $C_6H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-diphenylester und 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff (RUGGLI, MEYER, *Helv.* **5**, 51). — Krystalle (aus Eisessig). F: 222° (Zers.). — Gibt beim Erwärmen mit Pyridin auf dem Wasserbad geringe Mengen Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-diphenylester.

5. ***2-o-Diphenylyl-äthan-dicarbonsäure-(1.1), 2-Phenyl-benzylmalonsäure*** $C_{16}H_{14}O_4$ = $C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischem Alkali (v. BRAUN, MANZ, *A.* **468**, 276). — Sehr unbeständig. Geht beim Erhitzen mit Wasser in 2-Phenyl-hydrozimtsäure über.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4$ = $C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-Phenyl-benzylbromid und Natriummalonester (v. BRAUN, MANZ, *A.* **468**, 276). — Öl. Kp_{12}: 245—250°.

4. Dicarbonsäuren $C_{17}H_{16}O_4$.

1. ***1.3-Diphenyl-propan-dicarbonsäure-(1.2), α-Phenyl-α'-benzyl-bernsteinsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (H 936). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von Polyporsäure (E II 8, 514) mit 10—15%iger Kalilauge (Kögl, Becker, *A.* **465**, 237, 238). Man behandelt 9,8 g Benzylmalonester und 10 g Phenylbromessigester mit einer Lösung von 0,9 g Natrium in 15 g absol. Alkohol, fraktioniert das Reaktionsprodukt im Hochvakuum und verseift den erhaltenen Ester (Kp_1: 200°) durch 4—5-stdg. Erhitzen mit 25 cm³ Salzsäure auf 190—200° (K., B., *A.* **465**, 239; vgl. Avery, Upson, *Am. Soc.* **30**, 600; H 936). — F: 176—177° (K., B.).

2. ***1.3-Diphenyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), α.α'-Diphenyl-glutarsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form bei der Verseifung des Dimethylesters (s. u.) mit methyl-alkoholischer Natronlauge (Souther, *Am. Soc.* **46**, 1304). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 185—186,5°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Butylalkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.

b) Niedrigerschmelzende Form (H 937). *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — F: 164,5—165,5° (Souther, *Am. Soc.* **46**, 1304).

Dimethylester $C_{19}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Gemisch von Stereoisomeren). *B.* Beim Erhitzen von Phenylmalonsäure-dimethylester mit Methylenjodid und Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (Souther, *Am. Soc.* **46**, 1303). — Kp_6: 205° bis 210°. — Gibt bei der Verseifung höherschmelzende und niedrigerschmelzende α.α'-Diphenylglutarsäure.

Diäthylester $C_{21}H_{24}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vermutlich Gemisch von Stereoisomeren). *B.* Analog dem Dimethylester (Souther, *Am. Soc.* **46**, 1304). — Kp_7: 216—217°.

Dinitril, 1.3-Diphenyl-1.3-dicyan-propan $C_{17}H_{14}N_2 = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ (vermutlich Gemisch von Stereoisomeren) (H 937). *B.* Durch Umsetzung von Phenylcyanessigsäure-äthylester mit Methylenjodid und Natriummethylat-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (Souther, *Am. Soc.* **46**, 1304). Zur Bildung nach Zelinsky, Feldmann (*B.* **22**, 3290, 3292; H 937 im Artikel α.α'-Diphenyl-glutarsäure) vgl. Souther. — F: 66°. Kp_5: 220—227°. — Bei der Verseifung unter verschiedenen Bedingungen wurden keine reinen Säuren erhalten.

3. ***1.3-Diphenyl-propan-dicarbonsäure-(2.2), Dibenzylmalonsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$.

Dibenzylmalonsäure-bis-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{45}H_{36}O_6 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C[CO_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Durch Einw. von Dibenzylmalonsäure (E I 407) auf Diphenylketen in Äther (Staudinger, Mitarb., *Helv.* **6**, 297). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther). Zersetzt sich bei ca. 104°.

Bis-[3-chlor-benzyl]-malonsäure-diäthylester, 3.3'-Dichlor-dibenzylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{22}O_4Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben [3-Chlor-benzyl]-malonsäurediäthylester bei der Kondensation von 3-Chlor-benzylchlorid mit Natriummalonester (Kenner, Witham, *Soc.* **119**, 1460). — Nicht rein erhalten. Sehr viscose Flüssigkeit. Kp_{51}: 280°.

Bis-[2-nitro-benzyl]-malonsäure-dimethylester, 2.2'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-dimethylester $C_{19}H_{18}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben [2-Nitro-benzyl]-malonsäure-dimethylester bei der Einw. von 2-Nitro-benzylchlorid auf Natrium-malonsäure-dimethylester (Leuchs, v. Katinsky, *B.* **55**, 721). — Tafeln oder Prismen (aus Methanol). F: 137—138°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und warmem Aceton.

Bis-[2-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester, 2.2'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{22}O_8N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 938; E I 408). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und halbgesättigter alkoholischer Salzsäure bei —5° bis +10° 2.2'-Diamino-dibenzylmalonsäure-diäthylester (E I **14**, 648) (Leuchs, v. Katinsky, *B.* **55**, 714, 718, 722; vgl. a. Radulescu, *B.* **44**, 1024; *C.* **1912** II, 1365). Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure in Eisessig oder mit granuliertem Zink und wäßrig-alkoholischer Salzsäure

I. [Formel: spiro-Verbindung, zwei Benzolringe mit —CH₂— und NH·CO zum zentralen C] II. [Formel: wie I, ein Ring mit OH]

in der Wärme entsteht als Hauptprodukt Bis-hydrocarbostyril-spiran-(3.3') (Formel I; H 24 415) (L., v. K., *B.* **55**, 710, 715; vgl. Lellmann, Schleich, *B.* **20**, 441; R., *B.* **44**, 1024) daneben bilden sich außer chlorhaltigen Produkten die Spirane der Formeln II und III (Syst.

Nr. 3636 und 3637) und der Monoäthyläther des Bis-hydrocarbostyril-spirans-(3.3′) (Formel IV; Syst. Nr. 3635) (L., v. K., *B.* 55, 711, 713, 716). Die Überführung in Bis-[2-nitro-benzyl]-essigsäure (vgl. H 938) läßt sich auch durch kurzes Erhitzen mit Schwefelsäure auf 180—185° bewirken

III. HO, OH; CH_2, CH_2, C, NH·CO, CO·NH

IV. CH_2, CH_2, C, N=C, CO·NH, $O\cdot C_2H_5$

(Gabriel, Wolter, *B.* 56, 2446). Gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 0° Bis-[2.4-dinitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester (Radulescu, *C.* 1923 III, 139; *Chem. Abstr.* 18 [1924], 1286).

Bis-[3-nitro-benzyl]-malonsäure-dimethylester, 3.3′-Dinitro-dibenzylmalonsäure-dimethylester $C_{19}H_{18}O_8N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben 3-Nitro-benzylmalonsäure-dimethylester aus Natrium-malonsäure-dimethylester und 3-Nitro-benzylchlorid in siedendem Methanol (Baker, Eccles, *Soc.* 1927, 2127). — Krystalle (aus Benzol). F: 162—162,5°.

Bis-[3-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester, 3.3′-Dinitro-dibenzylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{22}O_8N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Gulland, Mitarb., *Soc.* 1929, 1670). — Prismen (aus Alkohol). F: 112°.

Bis-[4-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester, 4.4′-Dinitro-dibenzylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{22}O_8N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 939; E I 408). Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 0° Bis-[2.4-dinitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester (Radulescu, *C.* 1923 III, 139; *Chem. Abstr.* 18 [1924], 1286).

Bis-[2.4-dinitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester $C_{21}H_{20}O_{12}N_4 = [(O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2]_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Behandeln von 2.2′- oder 4.4′-Dinitro-dibenzylmalonsäurediäthylester mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (Radulescu, *C.* 1923 III, 139; *Chem. Abstr.* 18 [1924], 1286). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°.

4. ***2.3-Diphenyl-propan-dicarbonsäure-(1.1), β.γ-Diphenyl-äthylmalonsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

γ-Nitro-β.γ-diphenyl-äthylmalonsäure-dimethylester $C_{19}H_{19}O_6N = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei ½-stdg. Kochen von Malonsäuredimethylester mit α-Nitro-stilben bei Gegenwart von wenig Natriummethylat in absol. Methanol (Kohler, Barrett, *Am. Soc.* 48, 1773). — Nadeln (aus Methanol). F: 140°.

γ-Nitro-β.γ-diphenyl-äthylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{23}O_6N = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von je 1 Mol Benzalmalonsäure-diäthylester und Phenylnitromethan in 95%igem Alkohol mit wenig Natriumäthylat-Lösung, kocht 30—45 Min., filtriert den entstandenen γ-Nitro-β.γ-diphenyl-äthylmalonsäure-diäthylester ab und wiederholt diese Operation mehrmals mit dem Filtrat (Kohler, Barrett, *Am. Soc.* 48, 1772, 1773). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Äther, schwer in kaltem Alkohol.

α-Brom-γ-nitro-β.γ-diphenyl-äthylmalonsäure-dimethylester $C_{19}H_{18}O_6NBr = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CBr(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von γ-Nitro-β.γ-diphenyl-äthylmalonsäure-dimethylester mit überschüssigem Brom in Chloroform (Kohler, Barrett, *Am. Soc.* 48, 1774). — Prismen oder Tafeln (aus Methanol). F: 125°. — Liefert beim Kochen mit Kaliumacetat in Methanol 3.4-Diphenyl-Δ^2-isoxazolinoxyd-dicarbonsäure-(5.5)-dimethylester (Syst. Nr. 4327).

α-Brom-γ-nitro-β.γ-diphenyl-äthylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{22}O_6NBr = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CBr(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen von γ-Nitro-β.γ-diphenyl-äthylmalonsäure-diäthylester mit überschüssigem Brom und Bromwasserstoffsäure in Tetrachlorkohlenstoff im Sonnenlicht (Kohler, Barrett, *Am. Soc.* 48, 1774). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74—75°. Leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Kaliumacetat in absol. Alkohol 3.4-Diphenyl-Δ^2-isoxazolinoxyd-dicarbonsäure-(5.5)-diäthylester (Syst. Nr. 4327); bei Verwendung von wasserhaltigem Alkohol entstehen neben öligen Produkten kleine Mengen einer Säure $C_{16}H_{11}O_3N$ (s. bei 3.4-Diphenyl-isoxazol-carbonsäure-(5), Syst. Nr. 4313)[1]).

5. ***1.2-Diphenyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), α.β-Diphenyl-glutarsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

[1]) Vgl. hierzu auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] Betti, *Roczniki Chem.* 18, 350; *C.* 1939 II, 3801.

a) ***Höherschmelzende inaktive α.β-Diphenyl-glutarsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (H 939; E I 408). *B.* Aus dem zugehörigen α-Amid (s. u.) sowie aus β.γ-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure und ihren Estern beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 150° (AVERY, *Am. Soc.* **50**, 2516; vgl. A., MCDOLE, *Am. Soc.* **30**, 597; H 939). — F: 225—228° (korr.) (A.). — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in heißem Wasser in die optisch-aktiven Komponenten spalten (A., MACLAY, *Am. Soc.* **51**, 2837). Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 140° das Anhydrid der niedrigerschmelzenden inaktiven α.β-Diphenyl-glutarsäure (Syst. Nr. 2483) (A., MACLAY, *Am. Soc.* **51**, 2834).

Dimethylester $C_{19}H_{20}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 409). F: 143° (korr.) (AVERY, *Am. Soc.* **50**, 2516). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge niedrigerschmelzende und höherschmelzende inaktive α.β-Diphenyl-glutarsäure (A., MACLAY, *Am. Soc.* **51**, 2834).

Diäthylester $C_{21}H_{24}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 940; E I 409). F: 93,3° (korr.) (AVERY, *Am. Soc.* **50**, 2516).

α-Amid der höherschmelzenden inaktiven α.β-Diphenyl-glutarsäure $C_{17}H_{17}O_3N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von β.γ-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure (s. u.) oder ihrer Ester mit starker alkoholischer Kalilauge (AVERY, *Am. Soc.* **50**, 2516). — Schuppen (aus Eisessig). F: 200—205° (Zers.). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in heißem Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° unter Druck höherschmelzende inaktive α.β-Diphenyl-glutarsäure.

α-Nitril der höherschmelzenden inaktiven α.β-Diphenyl-glutarsäure, β.γ-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure $C_{17}H_{15}O_2N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ (H 940). *B.* Beim Verseifen des Methylesters oder Äthylesters (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Dampfbad oder mit Eisessig + Salzsäure (AVERY, *Am. Soc.* **50**, 2516). — F: 163,5—165° (korr.; Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 150° höherschmelzende inaktive α.β-Diphenyl-glutarsäure; beim Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge entsteht deren α-Amid.

α.β-Diphenyl-glutarsäure-γ-methylester-α-nitril, β.γ-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure-methylester $C_{18}H_{17}O_2N = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von Zimtsäuremethylester mit einer Mischung aus Benzylcyanid und Natriummethylat-Lösung zunächst bei 0°, später bei 20—25° (AVERY, *Am. Soc.* **50**, 2515). — Nadeln. F: 106,5° (korr.) (A.). Löslich in Benzol, Chloroform, Essigester und heißem Alkohol, schwer löslich in Petroläther (A.). — Gibt bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure unter Druck bei 150° höherschmelzende inaktive α.β-Diphenyl-glutarsäure, mit siedender starker alkoholischer Kalilauge das entsprechende α-Amid (A.). Beim Behandeln mit Zimtsäuremethylester und Natriummethylat oberhalb 100° erhält man 1.2.6-Triphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. Nr. 1349) (A.). Liefert beim Verseifen mit alkoholischer und wäßriger Kalilauge, Eindampfen zur Trockne und anschließenden Erhitzen mit Eisessig + konz. Salzsäure das Imid der niedrigerschmelzenden inaktiven α.β-Diphenyl-glutarsäure (Syst. Nr. 3225) (A., MACLAY, *Am. Soc.* **51**, 2835).

α.β-Diphenyl-glutarsäure-γ-äthylester-α-nitril, β.γ-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure-äthylester $C_{19}H_{19}O_2N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ (H 940). *B.* Analog dem Methylester (AVERY, *Am. Soc.* **50**, 2516). — F: 101,5° (korr.). — Verhält sich bei der Hydrolyse und bei der Kondensation mit Zimtsäureäthylester analog der vorangehenden Verbindung.

b) ***Höherschmelzende rechtsdrehende α.β-Diphenyl-glutarsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der höherschmelzenden inaktiven α.β-Diphenyl-glutarsäure mit Brucin in Wasser unterhalb 80°; das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form ist schwerer löslich (AVERY, MACLAY, *Am. Soc.* **51**, 2838). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 224—226°. $[\alpha]_D^{20}$: +58,7° (Aceton; c = 4). Schwer löslich in heißem Wasser und Benzol, sehr leicht in Alkohol, Methanol, Aceton und Essigester. — Brucinsalz. Prismen (aus Wasser).

c) ***Höherschmelzende linksdrehende α.β-Diphenyl-glutarsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Form. — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt etwas niedriger als die rechtsdrehende Form; $[\alpha]_D^{20}$: —58,0° (Aceton; c = 0,7) (AVERY, MACLAY, *Am. Soc.* **51**, 2838). — Brucinsalz. Prismen (aus Wasser). Leichter löslich als das Salz der rechtsdrehenden Form.

d) ***Niedrigerschmelzende inaktive α.β-Diphenyl-glutarsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (E I 409). *B.* Zur Bildung aus 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(3) durch Oxydation (KISHNER, Ж. **47**, 1837; *C.* **1916** I, 318) vgl. AVERY, MACLAY, *Am. Soc.* **51**, 2835. Aus dem entsprechenden, beim Erhitzen der höherschmelzenden inaktiven Form mit Acetylchlorid auf 140° entstehenden Anhydrid (Syst. Nr. 2483) durch Kochen mit Wasser oder besser durch Lösen in Alkalicarbonat-Lösung und Fällen mit starken

Säuren (A., M., *Am. Soc.* **51**, 2834). Neben der höherschmelzenden inaktiven Form beim Verseifen des Dimethylesters der höherschmelzenden inaktiven Form mit siedender alkoholischer Kalilauge (A., M.). — Prismen oder Tafeln (aus Essigester + Benzol). F: 208—210° (korr.). — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten. Lagert sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° teilweise in die höherschmelzende inaktive Form um. Liefert mit überschüssigem Acetylchlorid das entsprechende Anhydrid.

α-Amid der niedrigerschmelzenden inaktiven α.β-Diphenyl-glutarsäure $C_{17}H_{17}O_3N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung des Anhydrids der niedrigerschmelzenden inaktiven α.β-Diphenyl-glutarsäure (Syst. Nr. 2483) in Chloroform und nachfolgenden Schütteln mit konz. Ammoniak (AVERY, MACLAY, *Am. Soc.* **51**, 2835). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 200—205° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure das Imid der niedrigerschmelzenden inaktiven α.β-Diphenyl-glutarsäure (Syst. Nr. 3225).

e) ***Niedrigerschmelzende rechtsdrehende α.β-Diphenyl-glutarsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* s. u. bei der linksdrehenden Form. — Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Essigsäure). F: 202° (AVERY, MACLAY, *Am. Soc.* **51**, 2839). $[\alpha]_D^{30}$: +140,6° (Aceton; c = 0,9). — Brucinsalz. Prismen (aus Wasser).

f) ***Niedrigerschmelzende linksdrehende α.β-Diphenyl-glutarsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der niedrigerschmelzenden inaktiven Form mit Brucin in Wasser unterhalb 80°; das Salz der linksdrehenden Form ist schwerer löslich (AVERY, MACLAY, *Am. Soc.* **51**, 2838). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 202°. $[\alpha]_D^{30}$: —140° (Aceton; c = 4). Viel leichter löslich als die niedrigerschmelzende inaktive Form. — Brucinsalz. Tafeln (aus verd. Alkohol oder Wasser).

6. ***Di-p-tolylmalonsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{21}H_{24}O_4 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 940). Liefert beim Versuch einer Kondensation mit Harnstoff durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung unter Druck auf 106—108° Di-p-tolyl-essigsäure und Di-p-tolyl-acetamid (DOX, THOMAS, *Am. Soc.* **45**, 1814).

5. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{18}O_4$.

1. ***1.4-Diphenyl-butan-dicarbonsäure-(2.2), Benzyl-β-phenäthyl-malonsäure*** $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (E I 409). Zur Bildung durch Verseifung des Diäthylesters vgl. LEUCHS, REINHART, *B.* **57**, 1210. — Liefert beim Erwärmen mit PCl_5 in Chloroform und Destillieren des entstandenen Dichlorids mit Eisen(III)-chlorid Hydrindon-(1)-tetralon-(1')-spiran-(2.2') (E II 7, 755) (L., R.).

Diäthylester $C_{22}H_{26}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (E I 409). *B.* Aus β-Phenäthyl-malonsäure-diäthylester beim Kochen mit Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (LEUCHS, REINHART, *B.* **57**, 1210). — Kp_{16}: 237°; Kp_{12}: 233°.

2. ***1-Phenyl-3-m-tolyl-propan-dicarbonsäure-(2.2), 3-Methyl-dibenzylmalonsäure***, Benzyl-m-xylyl-malonsäure $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 287). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt bei 168° unter Zerfall in 3-Methyl-dibenzylessigsäure und Kohlendioxyd.

Diäthylester $C_{22}H_{26}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Methylbenzyl-malonsäurediäthylester und Benzylchlorid (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 287). — Öl. Kp: 231—233°.

3. ***1-Phenyl-3-p-tolyl-propan-dicarbonsäure-(2.2), 4-Methyl-dibenzylmalonsäure***, Benzyl-p-xylyl-malonsäure $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 293). — Schmilzt bei 155—157° unter Zerfall in 4-Methyl-dibenzylessigsäure und Kohlendioxyd.

Diäthylester $C_{22}H_{26}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylmalonester und 4-Methyl-benzylbromid (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 292). — Öl. Kp_{14}: 232° bis 235°.

4. ***2.3-Diphenyl-butan-dicarbonsäure-(1.4), β.β'-Diphenyl-adipinsäure*** $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Hochschmelzende Form, Meso-β.β'-diphenyl-adipinsäure (H 941; E I 409). Zur Konfiguration vgl. BACHÉR, *J. pr.* [2] **120**, 320; OOMMEN, VOGEL, *Soc.* **1930**, 2149. — *B.* Beim Verseifen von hochschmelzendem 2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetramethylester mit starker alkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 230° (B., *J. pr.* [2] **120**, 330). — F: 276° (B.).

5. ***2.3-Diphenyl-butan-dicarbonsäure-(2.3), α.α'-Dimethyl-α.α'-diphenyl-bernsteinsäure*** $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus trans-α.α'-Dimethyl-stilben (E II 5, 558) beim Behandeln mit Lithium in Äther und Umsetzen der entstandenen Lithiumverbindung mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 119). — Prismen (aus Eisessig). F: 296° (Zers.). Unlöslich in Äther.

Bei Behandlung von trans-α.α'-Dimethyl-stilben mit Natrium in Äther und Einw. von Kohlendioxyd auf das Reaktionsprodukt erhielten SCHLENK, BERGMANN (*A.* **463**, 118) eine bei 296° noch unveränderte Substanz, die sie als isomere α.α'-Dimethyl-α.α'-diphenyl-bernsteinsäure ansahen.

6. ***3-Methyl-4'-isopropyl-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure,*** Retendiphensäure $C_{18}H_{18}O_4$, s. untenstehende Formel (H 7, 819). Zur Konstitution vgl. FOGELBERG, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 4, S. 3, 6; *C.* **1927 II**, 2300). — *B.* Beim Erwärmen des Anhydrids (Syst. Nr. 2483) mit Kalilauge (F.). — Krystalle (aus Benzol). F: 188—189,5°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Wasser. — Die Alkalisalze, das Calciumsalz und das Bariumsalz sind leicht löslich. — Kupfersalz. Himmelblau. Ziemlich schwer löslich. — Silbersalz $Ag_2C_{18}H_{16}O_4$. Lichtempfindlich. Sehr schwer löslich. — Bleisalz. Sehr schwer löslich.

HO_2C HO_2C CH_3
$(CH_3)_2CH \cdot$ [Diphenylgerüst]

Monoamid $C_{18}H_{19}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Retendiphensäureanhydrid mit konz. Ammoniak (FOGELBERG, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 4, S, 5; *C.* **1927 II**, 2300). — Rhomben (aus Alkohol). F: 196—197°.

6. Dicarbonsäuren $C_{19}H_{20}O_4$.

1. ***1.5-Diphenyl-pentan-dicarbonsäure-(2.2), Benzyl-[γ-phenyl-propyl]-malonsäure, Benzyl-hydrocinnamyl-malonsäure*** $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit Kalilauge (v. BRAUN, MANZ, *A.* **468**, 268). — Krystallines Pulver (aus Benzol + Petroläther). — Zerfällt von 96° an in Benzyl-[γ-phenyl-propyl]-essigsäure und Kohlendioxyd.

Diäthylester $C_{23}H_{28}O_4 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylmalonester und γ-Phenyl-propylbromid (v. BRAUN, MANZ, *A.* **468**, 267). — Öl. Kp_{13}: 244—247°.

2. ***1.5-Diphenyl-pentan-dicarbonsäure-(2.3), α-Benzyl-α'-[β-phenäthyl]-bernsteinsäure*** $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Zur Konfiguration der beiden folgenden Verbindungen vgl. BOUGAULT, *Bl.* [4] **41**, 667, 668.

a) Höherschmelzende inaktive Form. *B.* Durch Hydrolyse des entsprechenden Anhydrids (F: 100°) (Syst. Nr. 2483) mit verd. Alkalien (BOUGAULT, *C. r.* **181**, 248; *Bl.* [4] **41**, 666). Durch Reduktion von α-[β-Phenäthyl]-α'-benzyliden-bernsteinsäure (B., *C. r.* **181**, 248; *Bl.* [4] **41**, 666) oder von α-Benzyl-α'-[β-phenäthyliden]-bernsteinsäure (B., *C. r.* **184**, 1257) mit Natriumamalgam und warmem Wasser. Entsteht ferner aus α-Oxy-α-benzyl-α'-[β-phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2536) bei der Reduktion mit Natriumamalgam (B., *C. r.* **180**, 1946; **182**, 1225; *Bl.* [4] **37**, 1434; **41**, 675). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther oder aus Benzol). F: 170° (B., *C. r.* **180**, 1946; *Bl.* [4] **37**, 1435). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol. — Gibt bei 10 Min. langem Erhitzen mit Acetanhydrid auf 100° das Anhydrid (F: 78°) der höherschmelzenden Form; bei 24-stdg. Erhitzen erhält man das Anhydrid (F: 74°) der niedrigerschmelzenden Form (B., *C. r.* 181, 248; *Bl.* [4] **41**, 666). Wird durch Strychnin in die nicht näher beschriebenen optisch-aktiven Komponenten gespalten (B., *C. r.* **181**, 248; *Bl.* [4] **41**, 667). — Calciumsalz. Löslich in Wasser (B., *Bl.* [4] **37**, 1435; **41**, 667).

b) Niedrigerschmelzende inaktive Form. *B.* Durch Hydrolyse des zugehörigen Anhydrids (F: 74°) (Syst. Nr. 2483) mit Alkalien (BOUGAULT, *C. r.* **181**, 248; *Bl.* [4] **41**, 666). Durch Kochen von α'-Oxy-α.α'-di-[β-phenäthyl]-äthylenoxyd-α-carbonsäure (Syst. Nr. 2614) mit verd. Salzsäure und Essigsäure (B., *C. r.* 182, 786; *Bl.* [4] 41, 673). — F: 125°. — Wird durch Strychnin in die nicht näher beschriebenen optisch-aktiven Komponenten gespalten (B., *C. r.* **181**, 248; *Bl.* [4] **41**, 667). — Calciumsalz. Sehr schwer löslich in Wasser (B., *Bl.* [4] **41**, 666).

3. ***1.5-Diphenyl-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Di-β-phenäthyl-malonsäure*** $C_{19}H_{20}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Neben dem Monoäthylester beim Kochen des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LEUCHS, REINHART, *B.* **57**, 1211) — Krystalle (aus Chloroform oder Benzol). F: 173—175° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton,

Eisessig und Äther, ziemlich schwer in Chloroform, schwer in Benzol, sehr schwer in Wasser, fast unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen auf 200—210° Di-β-phenäthyl-essigsäure (L., *A*. 461, 44).

Monoäthylester $C_{21}H_{24}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO_2H)(CO_2\cdot C_2H_5)$. *B*. Neben der freien Säure beim Kochen des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LEUCHS, REINHART, *B*. 57, 1211). — Tafeln (aus Ligroin). F: 103°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzol. — Spaltet beim Erhitzen auf 160—180° Kohlendioxyd ab. — Ammoniumsalz. Nadeln. — Natriumsalz. Spieße. — Kaliumsalz. Blättchen.

Diäthylester $C_{23}H_{28}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B*. Durch Erwärmen von Natrium-β-phenäthyl-malonester mit β-Phenäthylbromid in Toluol auf 120—130° (LEUCHS, REINHART, *B*. 57, 1211; vgl. COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc*. 107, 895). — Fast farbloses Öl. Kp_{13}: 248° (L., R.).

Dichlorid $C_{19}H_{18}O_2Cl_2$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(COCl)_2$. *B*. Durch Erwärmen der Säure mit PCl_5 in Chloroform (LEUCHS, REINHART, *B*. 57, 1211). — F: 83°. — Liefert bei der Destillation mit Eisenchlorid unter 15 mm Druck Bis-tetralon-(1)-spiran-(2.2′) (E II 7, 756).

7. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{22}O_4$.

1.6-Diphenyl-hexan-dicarbonsäure-(3.3), β-Phenäthyl-[γ-phenyl-propyl]-malonsäure, β-Phenäthyl-hydrocinnamyl-malonsäure $C_{20}H_{22}O_4$ = $C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B*. Durch kurzes Behandeln des Diäthylesters mit Alkali (v. BRAUN, TEUFFERT, *B*. 62, 240). — Krystalle. F: 124°. Schwer löslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum β-Phenäthyl-[γ-phenyl-propyl]-essigsäure.

Diäthylester $C_{24}H_{30}O_4$ = $C_6H_5\cdot[CH_2]_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B*. Durch Behandeln von [γ-Phenyl-propyl]-malonsäurediäthylester mit β-Phenäthylbromid in Gegenwart von Natriumäthylat auf dem Wasserbad (v. BRAUN, TEUFFERT, *B*. 62, 239). — Kp_1: 215—217°.

8. Dicarbonsäuren $C_{21}H_{24}O_4$.

1.7-Diphenyl-heptan-dicarbonsäure-(4.4), Bis-[γ-phenyl-propyl]-malonsäure, Bis-hydrocinnamyl-malonsäure $C_{21}H_{24}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$. *B*. Neben dem Monoäthylester beim Kochen des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LEUCHS, SANDER, *B*. 58, 2201). — F: 165—166° (Zers.). Schwer löslich in heißem Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in Äther, Aceton und Alkohol. — Gibt beim Behandeln mit PCl_5 in Chloroform und Destillieren des entstandenen Dichlorids mit Eisen(III)-chlorid unter vermindertem Druck geringe Mengen Bis-[1.2-benzo-cyclohepten-(1)-on-(3)]-spiran-(4.4′) (E II 7, 756).

Monoäthylester $C_{23}H_{28}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B*. Neben der freien Säure durch Kochen des Diäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LEUCHS, SANDER, *B*. 58, 2201). — Nadeln (aus Ligroin). F: 86—87°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer in kaltem Petroläther. — Spaltet bei 160° Kohlendioxyd ab.

Diäthylester $C_{25}H_{32}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B*. Beim Kochen der Natriumverbindung des [γ-Phenyl-propyl]-malonsäure-diäthylesters mit γ-Phenyl-propylbromid in Toluol (LEUCHS, SANDER, *B*. 58, 2201; vgl. v. BRAUN, TEUFFERT, *B*. 62, 239). — Prismen (aus Alkohol). F: 56—57°; Kp_{13}: 262° (L., S.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Petroläther, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln (L., S.).

9. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{26}O_4$.

1. ***2.2.3.3-Tetramethyl-1.4-diphenyl-butan-dicarbonsäure-(1.4), β.β.β′.β′-Tetramethyl-α.α′-diphenyl-adipinsäure*** $C_{22}H_{26}O_4$ = $HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B*. Durch Einw. von β.β-Dimethyl-styrol auf Kalium-Natrium-Legierung in Äther unter Stickstoff und Behandlung der entstandenen Alkaliverbindung mit Kohlendioxyd (CONANT, BLATT, *Am. Soc*. 50, 557). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 238—240° (Zers.).

2. ***4-Phenyl-3-benzyl-heptan-dicarbonsäure-(1.7)(?)*** $C_{22}H_{26}O_4$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$(?). *B*. Bei der Hydrierung von 4-Phenyl-3-benzyliden-heptadien-(1.6)-dicarbonsäure-(1.7)(?) (S. 695) in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in neutraler wäßriger Lösung (STOBBE, HENSEL, SIMON, *J. pr*. [2] 110, 147). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 151—152°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin.

10. Dicarbonsäuren $C_{24}H_{30}O_4$.

2.3 - Dipropyl - 1.4 - diphenyl - butan - dicarbonsäure - (1.4), β.β'-Dipropyl-α.α'-diphenyl-adipinsäure $C_{24}H_{30}O_4$ = $HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 1-Phenyl-penten-(1) auf Kalium-Natrium-Legierung in Äther unter Stickstoff und Behandlung der entstandenen Alkaliverbindung mit Kohlendioxyd (CONANT, BLATT, *Am. Soc.* **50**, 557). — Würfel (aus Alkohol). F: 278° (unkorr.).

[GRIMM]

9. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{12}O_4$.

1. *Stilben - α.α' - dicarbonsäure, α.β - Diphenyl - äthylen - α.β - dicarbonsäure* $C_{16}H_{12}O_4$ = $HO_2C\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***cis-Form, Diphenylmaleinsäure*** $C_{16}H_{12}O_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \\ \parallel \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$ (H 944). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Phenylbromessigsäureäthylester mit Natriumamid in Äther in der Kälte (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] **13** [1930], 395, 397). Beim Kochen von höherschmelzendem α.α'-Dicyan-stilben mit alkoh. Kalilauge (KRETOW, PANTSCHENKO, Ж. **61**, 1982; *C.* **1930** I, 3551). Bei 2-stdg. Kochen von α-Mercapto-phenylacetonitril, α-Rhodan-phenylacetonitril oder α.α'-Dicyan-dibenzylsulfid mit alkoh. Kalilauge (K., P., Ж. **61**, 1983, 1990, 1992; *C.* **1930** I, 3551). — Bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Suspension des Anhydrids in Sodalösung bildet sich das Natriumsalz der 2-Phenyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (R.-L., H., *C. r.* **189**, 698; *A. ch.* [10] **13**, 415). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in saurer Lösung überwiegend, in neutraler Lösung fast ausschließlich meso-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure neben geringeren Mengen dl-α.α'-Diphenylbernsteinsäure (MADINAVEITIA, RIBAS, *C.* **1925** I, 2554).

Diphenylmaleinsäure-diäthylester $C_{20}H_{20}O_4$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 944). *B.* Neben anderen Produkten durch Eintragen von Phenylbromessigsäure-äthylester in eine Suspension von 1,25 Mol Natriumamid in Äther unter Rühren; man hält anfangs bei gewöhnlicher Temperatur oder erwärmt etwas, bis die Reaktion einsetzt, kühlt dann mit Eis-Kochsalz-Gemisch und erwärmt zuletzt zur Vollendung der Reaktion 2 Stdn. auf 30°; Ausbeute bis 45% (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] **13** [1930], 395). — Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: R.-L., H., *C. r.* **189**, 698; *A. ch.* [10] **13**, 404. — Geht bei der Ultraviolett-Bestrahlung in alkoh. Lösung in Diphenylfumarsäure-diäthylester und 2-Phenyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester über; die Reaktion wird durch etwas Brom beschleunigt (R.-L., H., *C. r.* **189**, 698; *A. ch.* [10] **13**, 413). Gibt bei der Reduktion mit Zink und Chlorwasserstoff in Alkohol meso-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-diäthylester und geringere Mengen dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-diäthylester (R.-L., H., *A. ch.* [10] **13**, 405).

Diphenylmaleinsäure-monoamid, Diphenylmaleinamidsäure $C_{16}H_{13}O_3N$ = $HO_2C\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. — Ammoniumsalz $NH_4C_{16}H_{12}O_3N$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf Diphenylmaleinsäureanhydrid in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 178). Pulver. Färbt sich leicht oberflächlich gelb. Gibt im Vakuum über Schwefelsäure Ammoniak ab. Beim Erwärmen wäßr. Lösungen bilden sich Diphenylmaleinsäure und Diphenylmaleinsäureanhydrid.

Diphenylmaleinsäure-amid-nitril, α-Cyan-stilben-α'-carbonsäure-amid $C_{16}H_{12}ON_2$ = $NC\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von α.α'-Dicyan-dibenzylsulfid mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in wäßr. Alkohol (KRETOW, PANTSCHENKO, Ж. **61**, 1986; *C.* **1930** I, 3551). — Krystalle (aus Eisessig). F: 246° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei 1-stdg. Kochen mit alkoh. Natronlauge das Natriumsalz der Diphenylmaleinsäure.

Diphenylmaleinsäure-dinitril, niedrigerschmelzendes α.α'-Dicyan-stilben $C_{16}H_{10}N_2$ = $NC\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CN$ (H 944). *B.* Bei 8-stdg. Kochen von α.α'-Dicyan-dibenzylsulfid mit Eisessig (KRETOW, PANTSCHENKO, Ж. **61**, 1985; *C.* **1930** I, 3551). — F: 156—158°.

b) ***trans-Form, Diphenylfumarsäure*** $C_{16}H_{12}O_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \\ \parallel \\ HO_2C\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (H 945). Geht bei der Ultraviolett-Bestrahlung in alkoh. Lösung in 2-Phenyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) über (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] **13** [1930], 416).

Diphenylfumarsäure-diäthylester $C_{20}H_{20}O_4$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben 2-Phenyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester bei der Ultraviolett-Bestrahlung von Diphenylmaleinsäure-diäthylester in Alkohol, zweckmäßig in Gegenwart von etwas Brom (RAMART-LUCAS, HOCH, *C. r.* **189**, 698; *A. ch.* [10] **13** [1930], 413). — Prismen. F: 76°. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: R.-L., H., *C. r.* **189**, 698; *A. ch.* [10] **13**, 418. — Geht

bei weiterer Ultraviolett-Bestrahlung in Alkohol in 2-Phenyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester über (R.-L., H., *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 18, 416). Verhält sich bei der Reduktion mit Zink und Chlorwasserstoff in Alkohol wie Diphenylmaleinsäure-diäthylester (S. 675) (R.-L., H., *A. ch.* [10] 18, 414).

Diphenylfumarsäure - dinitril, höherschmelzendes α.α'-Dicyan-stilben $C_{16}H_{10}N_2$ = $NC \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Neben wenig Diphenylmaleinsäure beim Erwärmen von α.α'-Dicyan-dibenzylsulfid oder von α-Rhodan-phenylacetonitril mit alkoh. Kalilauge bis zum beginnenden Sieden (KRETOW, PANTSCHENKO, Ж. 61, 1984, 1991; *C.* 1930 I, 3551). Beim Kochen von α.α'-Dicyan-dibenzylsulfid mit Benzol (K., P., Ж. 61, 1981). — Krystalle (aus Alkohol oder Toluol). F: 243°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Diphenylmaleinsäure.

c) ***Substitutionsprodukte der Stilben-α.α'-dicarbonsäure*** $C_{16}H_{12}O_4$ = $HO_2C \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

4.4'-Dinitro-stilben-α.α'-dicarbonsäure-dinitril, 4.4'-Dinitro-α.α'-dicyan-stilben $C_{16}H_8O_4N_4$ = $NC \cdot C(C_6H_4 \cdot NO_2):C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ (H 946). *B.* Beim Einleiten von mit Kohlendioxyd verd. Bromdampf in geschmolzenes 4-Nitro-benzylcyanid bei 140—150° (BAKER, INGOLD, *Soc.* 1929, 446). — F: 275°.

2. ***Stilben-4.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-α-[4-carboxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{16}H_{12}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

α-Cyan-stilben-carbonsäure-(4)-methylester $C_{17}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Suspension von 4.α-Dicyan-stilben (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 91). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146° bis 147°. Gibt mit 4.α-Dicyan-stilben Schmelzpunktsdepression.

α-Cyan-stilben-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{18}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 92). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°.

Stilben-4.α-dicarbonsäure-dinitril, 4.α-Dicyan-stilben $C_{16}H_{10}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \parallel \\ NC \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CN \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 86. — *B.* Beim Erhitzen von 4-Cyan-benzylcyanid mit Benzaldehyd und etwas Piperidin auf 100—110° unter Rückfluß (PFEIFFER, Mitarb., *J. pr.* [2] 121, 91). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146—147°. — Gibt bei 1-stdg. Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad das Amid des 2-[4-Carboxy-phenyl]-inden-(1)-ons-(3). Liefert mit siedendem Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff α-Cyan-stilben-carbonsäure-(4)-methylester; reagiert analog, aber langsamer, mit Äthylalkohol.

3. ***Stilben-dicarbonsäure-(2.2')*** $C_{16}H_{12}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 947). *B.* Neben überwiegenden Mengen 3-[2-Carboxy-benzyl]-phthalid bei der Reduktion von 3-[2-Carboxy-benzoyl]-phthalid („Diphthalyllactonsäure"; Syst. Nr. 2620) mit Zinkstaub und 6%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 41). Durch Eindampfen einer Lösung von 3-[2-Carboxy-benzyl]-phthalid in überschüssiger Kalilauge bei 150° und nachfolgendes Erhitzen bis auf 280° (GABRIEL, POSNER, *B.* 27 [1894], 2503). — Darstellung durch Schmelzen von 3-[2-Carboxy-benzyl]-phthalid mit Kaliumcyanid (H 947) bei 215—230°: R., M., *Helv.* 5, 42. — F: 263—265° bei raschem Erhitzen (R., M.). — Gibt beim Chlorieren in Chloroform im Sonnenlicht geringe Mengen 3-Chlor-3-[α-chlor-2-carboxy-benzyl]-phthalid (?) und andere Produkte (R., M.). Bei Zusatz von Bromwasser zu einer mit Natronlauge neutralisierten wäßrigen Lösung entsteht Diphthalidyl-(3.3') (Hydrodiphthalyl; Syst. Nr. 2768) (R., M.).

Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester $C_{18}H_{16}O_4$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Stilben-dicarbonsäure-(2.2') mit methylalkoholischer Schwefelsäure (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 44). — Nadeln (aus Methanol). F: 101—102°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff und in heißem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in Äther und warmem Petroläther. — Gibt beim Behandeln mit Chlor in Chloroform-Lösung bei Zimmertemperatur oder unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch 3-[α-Chlor-2-carbomethoxy-benzyl]-phthalid („Chlorhydrodiphthalyllactonsäuremethylester"; Syst. Nr. 2619). Liefert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei ca. 40° α.α'-Dibrom-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester als Hauptprodukt neben 3-[α-Brom-2-carbomethoxy-benzyl]-phthalid und einer Verbindung $C_{17}H_{12}O_4$ (s. bei 3-[α-Brom-2-carbomethoxy-benzyl]-phthalid, Syst. Nr. 2619).

Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-monoäthylester $C_{18}H_{16}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Diäthylester beim Erhitzen des Silbersalzes der Stilben-dicarbonsäure-(2.2') mit weniger als 2 Mol Äthyljodid (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 43). — Krystalle (aus Petroläther + Alkohol). F: 138—139°. In Petroläther schwerer löslich als der Diäthylester.

Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester $C_{20}H_{20}O_4$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 947). *B.* Beim Kochen von Stilben-dicarbonsäure-(2.2') mit alkoh. Schwefelsäure

oder von Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid mit Alkohol (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 43). — In Petroläther leichter löslich als der Monoäthylester. — Reagiert mit Chlor analog dem Dimethylester. Liefert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung α.α'-Dibrom-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester und harzige Produkte.

Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-diisoamylester $C_{26}H_{32}O_4 = C_5H_{11} \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erwärmen von Stilben-dicarbonsäure-(2.2') mit Isoamylalkohol und etwas konz. Schwefelsäure oder von Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid mit Isoamylalkohol auf dem Wasserbad (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 49). — Nadeln (aus Alkohol und etwas Wasser). Schmilzt unscharf bei 60—62°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkoholen. — Bei der Einw. von Chlor in Chloroform in der Kälte entsteht ein stark chlorhaltiges Harz.

Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-diphenylester $C_{28}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid und Phenol in siedendem Benzol (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 50). — Prismen (aus Eisessig). F: 206°. Leicht löslich in Chloroform, Tetrachloräthan, Benzol, Toluol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Eisessig, schwer in Alkohol. — Gibt bei der Einw. von Chlor, z. B. in Tetrachlorkohlenstoff, harzige Produkte, die sich beim Behandeln mit Pyridin zersetzen. Gibt mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff α.α'-Dibrom-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2')-diphenylester.

Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid $C_{16}H_{10}O_2Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von Stilben-dicarbonsäure-(2.2') mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 51). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 159°. Leicht löslich in heißem Benzol, Toluol und Aceton, schwerer in Petroläther, schwer in Äther. — Wird durch kaltes Wasser und kalte Natronlauge sehr langsam, durch warme Natronlauge rasch hydrolysiert. Gibt beim Chlorieren in Chloroform-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methanol je nach den Bedingungen α.α'-Dichlor-stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester oder 3-[α-Chlor-2-carbomethoxy-benzyl]-phthalid als Hauptprodukt. Liefert mit Anilin in Benzol-Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad, Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dianilid und geringe Mengen einer Verbindung $C_{16}H_9O_2Cl$ (Nadeln aus Benzol; F: 203°; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz). Bei der analogen Umsetzung mit Methylanilin erhält man Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-bis-methylanilid und das Methylanilid des 2-[2-Carboxy-phenyl]-inden-(1)-ons-(3) (?).

Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-diamid $C_{16}H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ [1]. *B.* Beim Erwärmen von Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid mit 10%igem Ammoniak (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 52). — Krystalle (aus Eisessig). F: 319°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; löst sich etwas in heißem Eisessig und Pyridin. — Entfärbt Permanganat in kaltem Pyridin sehr langsam. Wird bei 2—3-stdg. Kochen mit Chlorwasserstoff-Eisessig oder mit wäßr. Alkalilauge nicht verändert.

α.α'-Dichlor-stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester $C_{18}H_{14}O_4Cl_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CCl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben wenig 3-[α-Chlor-2-carbomethoxy-benzyl]-phthalid beim Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von Stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid in Chloroform und Auflösen des Reaktionsprodukts in Methanol (RUGGLI, MEYER, *Helv.* 5, 52). — Krystalle. F: 183°. Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol.

4. ***β.β-Diphenyl-äthylen-α.α-dicarbonsäure, Diphenylmethylen-malonsäure*** $C_{16}H_{12}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H)_2$.

Dinitril, β.β-Diphenyl-α.α-dicyan-äthylen $C_{16}H_{10}N_2 = (C_6H_5)_2C:C(CN)_2$. Das Mol.-Gew. ist in schmelzendem Campher bestimmt. — *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von Malonitril und Benzophenon in absol. Alkohol (SCHENCK, FINKEN, *A.* 462, 271). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136°. Löslich in Äther, Benzol, Aceton und Eisessig, schwerer löslich in heißem Alkohol. — Reagiert nicht mit Brom (SCH., F., *A.* 462, 269).

5. ***9.10-Dihydro-anthracen-dicarbonsäure-(9.10)*** $C_{16}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot HC{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CH \cdot CO_2H$ (E I 412). cis-Form.[2]) *B.* Bei der Einw. von Kohlendioxyd

[1]) Für diese Verbindung wird auch die Formulierung als Amid des 3-[2-Carboxy-benzyl]-phthalimidins $OC{<}^{C_6H_4}_{NH}{>}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ in Betracht gezogen.

[2]) Auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] erschienenen Arbeit von MATHIEU (*A. ch.* [11] 20, 215; *Chem. Abstr.* 40 [1946], 3111) ist anzunehmen, daß frühere Bearbeiter (vgl. a. BEYER, FRITSCH, *B.* 74 [1941], 495; BERGMANN, WEIZMANN, *Am. Soc.* 60 [1938], 1803) im wesentlichen nur die cis-Form in Händen hatten. Die trans-Form schmilzt nach MATHIEU bei 380—382°.

auf 9.10-Dinatrium-9.10-dihydro-anthracen in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 134). — F: 283° bzw. 286° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Eisessig (SCH., B., *A.* 463, 138).

Dimethylester $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Diazomethan in Äther oder mit Methanol und Chlorwasserstoff (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 138, 139). — Spieße (aus Propylalkohol). F: 162,5—163° bzw. 163,5—165° [1]).

2. Dicarbonsäuren $C_{17}H_{14}O_4$.

Fluoren-carbonsäure-(9)-[β-propionsäure-(9)] $C_{17}H_{14}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 413). Bei der Darstellung aus Fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester läßt sich β-Jod-propionsäure-äthylester durch die Chlorverbindung ersetzen (v. BRAUN, ANTON, *B.* 62, 148).

3. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{16}O_4$.

1. ***1.4-Diphenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_{18}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH{:}CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Einw. von Lithium oder Natrium auf trans-trans-1.4-Diphenyl-butadien-(1.3) (E II 5, 589) in Äther und Behandlung der entstandenen metallorganischen Verbindungen mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 101). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Umsetzung von festem 1.4-Diphenyl-buten-(2) (E II 5, 556) mit 3 Mol α-Phenyl-isopropylkalium in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, Mitarb., *A.* 473, 29). — Krystalle (aus Propylalkohol). F: 233—234°. — $Ag_2C_{18}H_{14}O_4$.

2. ***2.3-Diphenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.4), β.β'-Diphenyl-α.α'-dihydro-muconsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5){:}C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form, trans-β.β'-Diphenyl-α.α'-dihydro-muconsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot C_6H_5}{C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H}$ (E I 414). *B.* Aus cis-cis-β.β'-Diphenyl-muconsäure-diäthylester (F: 72°) (S. 693) durch Verseifung mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Natriumamalgam in neutraler wäßriger Lösung, neben geringeren Mengen cis-β.β'-Diphenyl-α.α'-dihydro-muconsäure (FARMER, DUFFIN, *Soc.* 1927, 407, 412; vgl. BESCHKE, *A.* 384 [1911], 166). — Prismen (aus Alkohol). F: 297°. — Liefert bei der Oxydation mit Ozon in verd. Sodalösung Benzoylessigsäure.

b) Niedrigerschmelzende Form, cis-β.β'-Diphenyl-α.α'-dihydro-muconsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H}{C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H}$ (E I 414). *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. Entsteht ferner als einziges Reaktionsprodukt bei der Verseifung von trans-trans-β.β'-Diphenyl-muconsäure-diäthylester (F: 136°) mit siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge und nachfolgenden Reduktion mit Natriumamalgam in neutraler wäßriger Lösung (FARMER, DUFFIN, *Soc.* 1927, 407, 412). — Prismen (aus Wasser). F: 195°. — Liefert bei der Oxydation mit Ozon in verd. Sodalösung Benzoylessigsäure.

3. ***3.3'-Dimethyl-stilben-α.α'-dicarbonsäure, α.β-Di-m-tolyl-äthylen-α.β-dicarbonsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CO_2H){:}C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

a) ***cis-Form, Di-m-tolyl-maleinsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot CO_2H}{CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot CO_2H}$. *B.* Das Anhydrid (Syst. Nr. 2484) entsteht in ca. 30%iger Ausbeute beim Erhitzen von m-Tolyl-acetonitril mit Brom auf 100° und Behandeln des entstandenen m-Tolyl-bromacetonitrils mit alkoh. Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] 13 [1930], 407, 408). — Nur in Form von Salzen bekannt; geht beim Ansäuern der Salzlösungen sofort in das Anhydrid über (R.-L., H., *A. ch.* [10] 13, 408). Bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Suspension des Anhydrids in Sodalösung bildet sich das Natriumsalz der 4(oder 6)-Methyl-2-m-tolyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (R.-L., HOCH, *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] 13, 420).

[1]) Nach MATHIEU (s. S. 677, Anm. 2) schmelzen die mit Methanol und Chlorwasserstoff dargestellten Dimethylester beider Stereoisomeren bei 166—167°, geben aber miteinander Schmelzpunkts-Depression auf 146°. Das gleiche Verhalten fanden bereits SCHLENK, BERGMANN für ihre Ester-Präparate.

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3):C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt das Kaliumsalz der Di-m-tolyl-maleinsäure mit überschüssigem Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] **13** [1930], 408). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93°. Schwer löslich in kaltem Methanol und Alkohol, leicht in Chloroform. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: R.-L., H., *C. r.* **189**, 698; *A. ch.* [10] **13**, 419. — Geht bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht teils in Di-m-tolyl-fumarsäure-dimethylester, teils in nicht näher beschriebenen 4(oder 6)-Methyl-2-m-tolyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)-methylester über (R.-L., HOCH, *C. r.* **189**, 698; *A. ch.* [10] **13**, 418).

b) ***trans-Form, Di-m-tolyl-fumarsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot CO_2H \\ \| \\ HO_2C \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$.

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3):C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Ultraviolett-Bestrahlung von Di-m-tolyl-maleinsäure-dimethylester (RAMART-LUCAS, HOCH, *C. r.* 189, 698; *A. ch.* [10] **13** [1930], 419). — Krystalle. F: 114—115°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: R.-L., H. — Geht bei der Ultraviolett-Bestrahlung in nicht näher beschriebenen 4 (oder 6)-Methyl-2-m-tolyl-inden-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)-methylester über.

4. ***4.4'-Dimethyl-stilben-α.α'-dicarbonsäure, α.β-Di-p-tolyl-äthylen-α.β-dicarbonsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H):C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

a) ***cis-Form, Di-p-tolyl-maleinsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot CO_2H \\ \| \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Das Anhydrid (Syst. Nr. 2484) entsteht in ca. 10%iger Ausbeute bei der Einw. von Brom auf p-Tolylacetonitril bei 100° und Behandlung des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] **13** [1930], 411).

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3):C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog Di-m-tolyl-maleinsäure-dimethylester (s. o.) (RAMART-LUCAS, HOCH, *A. ch.* [10] **13** [1930], 412). — Krystalle. F: 89°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: R.-L., H., *C. r.* **189**, 698; *A. ch.* [10] **13**, 420. — Verhält sich bei der Ultraviolett-Bestrahlung analog Di-m-tolyl-maleinsäure-dimethylester.

b) ***trans-Form, Di-p-tolyl-fumarsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot CO_2H \\ \| \\ HO_2C \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$.

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3):C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Ultraviolett-Bestrahlung von Di-p-tolyl-maleinsäure-dimethylester (RAMART-LUCAS, HOCH, *C. r.* **189**, 698; *A. ch.* [10] **13** [1930], 421). — Krystalle. F: 150°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: R.-L., H.

5. ***β.β-Diphenyl-äthylen-α.α-diessigsäure, β-Diphenylmethylen-glutarsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Neben β-Diphenylmethylen-buttersäure bei der Einw. von α-Phenyl-isopropylkalium auf α.α-Dimethyl-β.β-diphenyl-äthylen in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 25). — Nicht rein erhalten. Nadeln (aus Eisessig). F: 153—154°. Unlöslich in Benzin. — $Ag_2C_{18}H_{14}O_4$.

6. ***3.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäuren-(1.2), Truxinsäuren*** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CO_2H \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) ***3t.4t-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1c.2c), β-Truxinsäure,*** Betruxinsäure (auch als β-Isotruxillsäure, β-Truxillsäure bezeichnet) $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel (H 951; E I 415). Zur Konfiguration vgl. a. STOERMER, LACHMANN, *B.* **59**, 642. — *V.* Aus dem bei der Verarbeitung der Coca-Nebenalkaloide abfallenden Rohtruxillsäure-Gemisch lassen sich bis zu 29% β-Truxinsäure isolieren (STOE., LAAGE, *B.* 54, 83). — *B.* Als Hauptprodukt bei 18—27-stdg. Einw. von tropischem Sonnenlicht auf Salze der trans-Zimtsäure (DE JONG, *B.* **56**, 823—825). Neben stark überwiegenden Mengen α-Truxillsäure und wenig ε-Truxillsäure bei monatelanger Sonnenbestrahlung von fester trans-Zimtsäure (STOE., LAAGE, *B.* 54, 80; vgl. STOBBE, STEINBERGER, LEHFELDT, *B.* **55**, 2232). Neben je nach den Bedingungen wechselnden Mengen α-Truxillsäure und cis-Zimtsäure sowie harzigen Produkten bei der Einw. von Sonnenlicht auf „β-trans-Zimtsäure"[1] (DE JONG, *B.* **55**. 469; *C.* **1922** I, 1291; STO., LEH., *B.* 58, 2421—2423) und auf Lösungen bzw. Suspensionen von trans-Zimtsäure in Wasser oder verd. Salzsäure (DE J., *B.* **56**, 827; STO., LEH., *B.* 58, 2416), bei langer Einw. von Sonnenlicht oder ultraviolettem Licht auf feste Allozimt-

(Formel: C_6H_5, H, H, H_5C_6, CO_2H, H, H, CO_2H)

[1]) Vgl. S. 378 Anm.

säure (F: 68°) (STO., STEI., *B.* 55, 2229, 2230, 2240, 2242; vgl. DE J., *B.* 55, 465) und bei der Einw. von Sonnenlicht auf wäßrige oder salzsaure Suspensionen von Allozimtsäure (STO., STEI., *B.* 55, 2234, 2244; STO., LEH., *B.* 58, 2416). Neben α-Truxillsäure bei der Belichtung von Gemischen aus trans-Zimtsäure und Allozimtsäure in fester Form (DE JONG, *B.* 55, 465; STO., STEI., *B.* 55, 2229—2244) oder in salzsaurer Suspension (STO., STEI.). Beim Erhitzen von Neotruxinsäure (S. 685) mit Acetanhydrid im Rohr auf 160° oder mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170—180° (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1875). — Trennung von Isomeren: STOE., LAAGE, *B.* 54, 81, 83.

F: 209—210° (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 81). Bei 20° lösen sich in 100 g Eisessig 1,134 g, in 100 g 50%igem Aceton 2,469 g (STOE., SCHOLZ, *B.* 54, 90).

Bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht wird feste β-Truxinsäure teilweise unter Bildung von cis-Zimtsäure depolymerisiert, während in Benzol suspendierte β-Truxinsäure teilweise in α-Truxillsäure (S. 686), geringere Mengen cis-Zimtsäure und wenig trans-Zimtsäure übergeht; Belichtung von wäßr. Lösungen des Natriumsalzes ergibt cis-Zimtsäure, geringere Mengen trans-Zimtsäure und sehr wenig α-Truxillsäure (STOBBE, LEHFELDT, *B.* 58, 2418—2420). β-Truxinsäure geht beim Erhitzen für sich oder mit Wasser auf 215° (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1874; STOE., ASBRAND, *B.* 64 [1931], 2801), mit konz. Ammoniak auf 170—190° (STOE., B.) oder mit Diäthylanilin oder wäßr. Pyridin auf 160—170° (STOE., LAAGE, *B.* 54, 98) teilweise in Neotruxinsäure (S. 685) über. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° (STOE., SCHOLTZ, *B.* 54, 89) oder beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (LIEBERMANN, *B.* 22 [1892], 2250; STOE., SCH.) erfolgt weitgehende Umlagerung in δ-Truxinsäure (S. 684). β-Truxinsäure wird bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure quantitativ verestert (STOE., SCH., *B.* 54, 90).

Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_{18}H_{14}O_4 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 187° (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 82; STOE., SCHOLTZ, *B.* 54, 99). Schwer löslich in Alkohol (STOE., L.). Geht beim Erhitzen auf 200° in β-Truxinsäure-imid (Syst. Nr. 3226) über (STOE., L., *B.* 54, 99). — Kaliumsalz. Krystalle. Sehr schwer löslich in Alkohol (STOE., L., *B.* 54, 81).

β-Truxinsäure-monomethylester $C_{19}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Monoäthylester (s. u.) (STOERMER, LACHMANN, *B.* 59, 646). — F: 164°. — Ist in der Kälte gegen Ammoniak und Sodalösung beständig; wird beim Erhitzen mit Sodalösung rascher verseift als der Monoäthylester. Wird durch Cinchonin, Strychnin und Brucin nicht in opt.-akt. Komponenten zerlegt.

β-Truxinsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 952). Vgl. dazu STOERMER,, LAAGE, *B.* 54, 101.

β-Truxinsäure-monoäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von β-Truxinsäure-anhydrid mit absol. Alkohol (STOERMER, LACHMANN, *B.* 59, 645). — Krystalle (aus Benzol). F: 133°. Löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin. — Wird durch alkoh. Kalilauge in der Kälte, durch 10%ige Sodalösung bei $^1/_4$-stdg. Kochen verseift. Läßt sich nicht mit Hilfe von Cinchonin, Strychnin oder Brucin in opt.-akt. Komponenten spalten. — Calciumsalz. Unlöslich in heißem Wasser.

β-Truxinsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 952). F: 49—50° (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 101).

β-Truxinsäure-monoisopropylester $C_{21}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Monoäthylester (s. o.) (STOERMER, LACHMANN, *B.* 59, 646). — F: 84°. Löslich in heißem Ligroin. — Wird durch heiße Sodalösung verseift.

Höherschmelzender β-Truxinsäure-mono-l-menthylester, d-β-Truxinmenthylestersäure $C_{28}H_{34}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Neben geringeren Mengen der niedrigerschmelzenden Form bei 2-stdg. Erwärmen von β-Truxinsäure-anhydrid mit l-Menthol auf dem Wasserbad (STOERMER, LACHMANN, *B.* 59, 643, 648). — Krystalle (aus Alkohol). F: 208°. $[\alpha]_D^{20}$: —20,9° (Aceton; c = 3). Löslich in Aceton, Äther und warmem Benzol, schwer löslich in heißem Ligroin. — In der Wärme löslich in Ammoniak und verd. Sodalösung; beim Abkühlen scheiden sich gelatinöse Salze aus. — Wird bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit 15%iger alkoholischer Kalilauge verseift.

Niedrigerschmelzender β-Truxinsäure-mono-l-menthylester, l-β-Truxinmenthylestersäure $C_{28}H_{34}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 149° (STOERMER, LACHMANN, *B.* 59, 648). $[\alpha]_D^{20}$: —37,3° (Aceton; c = 5). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther, Aceton und Benzol, löslich in Ligroin. Gibt mit Ammoniak und Sodalösung schwer lösliche Salze. — Wird ebenso leicht verseift wie die höherschmelzende Form.

β-Truxinsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$ (H 952). Liefert mit konz. Ammoniak β-Truxinsäure-diamid, geringere Mengen β-Truxinsäure-monoamid und harzige Produkte (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 101).

β-Truxinsäure-monoamid, β-Truxinamidsäure $C_{18}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei mehrstündiger Einw. von 1 Tl. Kaliumhydroxyd auf 4 Tle. β-Truxinsäure-imid in

Alkohol bei Zimmertemperatur (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 100). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von β-Truxinsäure-anhydrid in Benzol (ST., LACHMANN, *B.* 59, 646). — Krystalle (aus verd. Essigsäure oder 50%igem Alkohol). F: 193—194° (Zers.) (ST., LAAGE). Löslich in Alkohol, Aceton und heißem Eisessig, unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther und Tetrachlorkohlenstoff (ST., LACH.). — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in β-Truxinsäure-imid über (ST., LACH.). Spaltung in die opt.-akt. Komponenten gelang nicht (ST., LACH.). Liefert beim Schütteln mit Natriumhypochlorit-Lösung bei 38—40° 4^c-Amino-$2^t.3^t$-diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1^c) (ST., SCHENCK, *B.* 60, 2587). — Natriumsalz. Blättchen. Sehr schwer löslich (ST., LAAGE).

β-Truxinsäure-monoäthylamid $C_{20}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von β-Truxinsäure-anhydrid mit 30%iger Äthylamin-Lösung (STOERMER, LACHMANN, *B.* 59, 647). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168° (Zers.). Löslich in Alkohol und Aceton und in heißem Eisessig, Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin.

β-Truxinsäure-äthylester-amid, β-Truxinamidsäure-äthylester $C_{20}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Truxinsäure-monoäthylester bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Ammoniak in siedendem Benzol (STOERMER, LACHMANN, *B.* 59, 646). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von β-Truxinsäure-monoamid (ST., L.). — Krystalle (aus Benzol). F: 141°. Unlöslich in Sodalösung. — Gibt beim Behandeln mit Stickoxyden β-Truxinsäure-monoäthylester.

β-Truxinsäure-diamid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Behandeln von β-Truxinsäure-dichlorid mit konz. Ammoniak, neben anderen Produkten (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 101). — Nadeln (aus Alkohol). F: 239°.

β-Truxinsäure-monohydrazid $C_{18}H_{18}O_3N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von β-Truxinsäure-anhydrid mit 2 Mol Hydrazinhydrat in der Kälte und Erhitzen des erhaltenen Hydrazinsalzes mit viel Wasser (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2589). — Nadeln. F: 182°. Schwer löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Löslich in Sodalösung und Alkalilaugen; wird durch Mineralsäuren erst gefällt, durch einen Überschuß wieder gelöst. — Gibt beim Erwärmen mit 5%iger Salzsäure cyclisches β-Truxinsäure-hydrazid (Syst. Nr. 3572) und ein bei 250—260° schmelzendes, schwer lösliches Produkt. Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung N.N'-Bis-[$3^t.4^t$-diphenyl-2^c-carboxy-cyclobutyl]-harnstoff (?) (Syst. Nr. 1907). — Natriumsalz. Schwer löslich.

β-Truxinsäure-mono-benzylidenhydrazid $C_{25}H_{22}O_3N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von β-Truxinsäure-monohydrazid mit Benzaldehyd in Sodalösung (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2590). — F: 214°. Schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser.

β-Truxinsäure-methylester-benzylidenhydrazid $C_{26}H_{24}O_3N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Truxinsäure-mono-benzylidenhydrazid und methylalkoholischer Salzsäure (STOERMER, SCHENCK, *B.* 60, 2590). — Krystalle (aus Methanol). F: 142°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Benzol.

b) ***Opt.-inakt. $3^c.4^t$-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-($1^c.2^c$), dl-ζ-Truxinsäure, ζ-Truxinsäure,*** dl-Zetruxinsäure (auch als ζ-Isotruxillsäure, ε-Truxillsäure, ε-Truxinsäure bezeichnet) $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel (E I 415). *B.* Neben überwiegenden Mengen β-Truxinsäure (S. 679) beim Bestrahlen von festem Lithiumcinnamat oder Zinkcinnamat mit Sonnenlicht (DE JONG, *B.* 56, 824). Aus dl-δ-Truxinsäure (S. 684) durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 210° oder besser mit Acetanhydrid allein auf 160° im Rohr (STOERMER, SCHOLTZ, *B.* 54, 89). Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von ζ-Truxinsäure-a-amid in Eisessig (ST., KLOCKMANN, *B.* 58, 1173, 1176). Bildet sich in geringer Menge aus meso-2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester durch Behandlung der Dinatriumverbindung mit Brom in Äther, längeres Erwärmen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad und Erhitzen des erhaltenen gelben Öls auf 280° (VOGEL, *Soc.* 1928, 1021). Vgl. a. Bildung des Dimethylesters (S. 682). — Nadeln (aus verd. Aceton oder aus Aceton + Essigsäure). F: 239° (ST., SCH.). Bei 20° lösen sich in 100 g Eisessig 1,164 g, in 100 g 50%igem Aceton 2,343 g; leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig, schwerer in Äther und Aceton, schwer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther (ST., SCH.). — Läßt sich mit Hilfe von Cinchonin in 75%igem Alkohol in die opt.-akt. Komponenten spalten (STOERMER, SCHOLTZ, *B.* 54, 94). Umlagerung in δ-Truxinsäure (E I 415) erfolgt auch beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser im Rohr auf 195—205° (ST., BACHÉR, *B.* 55, 1882). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 140—150° entsteht ζ-Truxinsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2484) (ST., SCH., *B.* 54, 92). Gibt bei 1/4-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure ζ-Truxinsäure-dimethylester und geringe Mengen ζ-Truxinsäure-a-methylester; reagiert

analog mit alkoh. Salzsäure (St., Sch., *B.* 54, 90). — Ammoniumsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 160°; zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen in ζ-Truxinsäure und Ammoniak; beim Eintauchen von gepreßtem Salz in ein auf 170° erhitztes Bad und weiteren Erhitzen auf 210—220° erhält man ζ-Truxinsäure-imid (Syst. Nr. 3226) (St., Sch., *B.* 54, 92, 93). — Kaliumsalz. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (St., Sch., *B.* 54, 91). — Calciumsalz und Bariumsalz. Fast unlöslich in kaltem Wasser (St., Sch.).

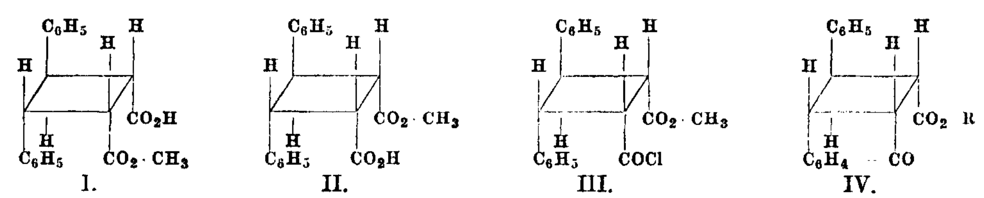
ζ-Truxinsäure-a-methylester $C_{19}H_{18}O_4$, Formel I. Zur Konstitution vgl. Stoermer, Klockmann, *B.* 58, 1166, 1171. — *B.* Neben dem Dimethylester beim Kochen von ζ-Truxinsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (St., Scholtz, *B.* 54, 91). Durch Behandlung von ζ-Truxin-b-amidsäure-a-methylester (S. 683) mit Stickoxyden in Eisessig (St., K., *B.* 58, 1176). Beim Kochen von ζ-Truxin-b-nitrosoanilidsäure-a-methylester (Syst. Nr. 1666) mit Sodalösung (St., K., *B.* 58, 1176). — Krystalle. F: 198° (St., K., *B.* 58, 1175 Anm.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (St., Sch.).

ζ-Truxinsäure-b-methylester $C_{19}H_{18}O_4$, Formel II. Zur Konstitution vgl. Stoermer, Klockmann, *B.* 58, 1166, 1171. — *B.* Beim Behandeln von ζ-Truxin-a-amidsäure-b-methylester (S. 683) mit Stickoxyden in Eisessig (St., K., *B.* 58, 1176). Beim Kochen von ζ-Truxin-a-nitrosoanilidsäure-b-methylester (Syst. Nr. 1666) mit Sodalösung (St., K., *B.* 58, 1175). — Krystalle (aus Methanol). F: 201°.

ζ-Truxinsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ζ-Truxinsäure beim Behandeln mit Diazomethan in Äther (Stoermer, Scholtz, *B.* 54, 91), beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (St., Sch.) oder methylalkoholischer Schwefelsäure (Vogel, *Soc.* 1928, 1021) und beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in Sodalösung (St., Sch.). Beim Erhitzen von 3.4-Diphenyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-dimethylester-(1.2) auf 205° bis 210°, neben geringen Mengen δ-Truxinsäure-dimethylester (Bachér, *B.* 61, 547; *J. pr.* [2] 120, 321, 329). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Methanol). F: 116° (St., Sch.), 116—117° (B.), 117° (V.).

ζ-Truxinsäure-a-äthylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Die Konstitution entspricht Formel I. — *B.* Neben dem Diäthylester beim Kochen von ζ-Truxinsäure mit alkoh. Salzsäure (Stoermer, Scholtz, *B.* 54, 91). Beim Erhitzen von ζ-Truxinsäure-anhydrid mit Alkohol (St., Sch., *B.* 54, 92). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 190°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

ζ-Truxinsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 80° (Stoermer, Scholtz, *B.* 54, 91). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton.



ζ-Truxinsäure-b-methylester-a-chlorid $C_{19}H_{17}O_3Cl$, Formel III. Zur Konfiguration vgl. Stoermer, Klockmann, *B.* 58, 1166, 1171. — *B.* Aus ζ-Truxinsäure-b-methylester (s. o.) und Thionylchlorid in siedendem Benzol (Stoermer, Klockmann, *B.* 58, 1177). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 120°. — Liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff „ζ-Halbtruxinonsäure-methylester" (Formel IV; R = CH_3) (Syst. Nr. 1301).

ζ-Truxinsäure-a-methylester-b-chlorid $C_{19}H_{17}O_3Cl$, Formel V. Zur Konstitution vgl. Stoermer, Klockmann, *B.* 58, 1166, 1171. — *B.* Aus ζ-Truxinsäure-a-methylester (s. o.) und Thionylchlorid in siedendem Benzol (St., K., *B.* 58, 1177). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 104—105°.

ζ-Truxinsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$. *B.* Beim Erwärmen von ζ-Truxinsäure mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (Stoermer, Scholtz, *B.* 54, 94). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 150° (St., Sch.). Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — Wird durch warmes Wasser leicht zersetzt; löst sich in Alkalien sofort unter Rückbildung von ζ-Truxinsäure (St., Sch.). Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißer Salzsäure „ζ-Halbtruxinonsäure" (Formel IV; R = H) (Syst. Nr. 1301) (St., Klockmann, *B.* 58, 1177).

ζ-Truxinsäure-a-amid, ζ-Truxin-a-amidsäure $C_{18}H_{17}O_3N$, Formel VI (R = H). Zur Konstitution vgl. Stoermer, Klockmann, *B.* 58, 1166, 1171. — *B.* Beim Einleiten von

Ammoniak in eine Lösung von ζ-Truxinsäure-anhydrid in Benzol (St., K., *B.* 58, 1176). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 204°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Sehr leicht löslich in Ammoniak und 10%iger Sodalösung. — Verändert sich beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig; wird durch Stickoxyde in Eisessig oder bei 1-stdg. Erhitzen mit 50%iger Essigsäure verseift, bleibt aber bei 24-stdg. Aufbewahren oder 5 Min. langem Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge unverändert. Gibt bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure in der Kälte ζ-Truxinsäure-b-methylester-a-amid und ζ-Truxinsäure-b-amid. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

V. (C_6H_5, H, H, H / H, C_6H_5, COCl, $CO_2 \cdot CH_3$) VI. (C_6H_5, H, H, H / H, C_6H_5, $CO_2 \cdot R$, $CO \cdot NH_2$) VII. (C_6H_5, H, H, H / H, C_6H_5, $CO \cdot NH_2$, $CO_2 \cdot R$)

ζ-Truxinsäure-b-amid, ζ-Truxin-b-amidsäure $C_{18}H_{17}O_3N$, Formel VII (R = H). Zur Konstitution vgl. Stoermer, Klockmann, *B.* 58, 1166, 1171. — *B.* Beim Aufbewahren von ζ-Truxinsäure-imid mit alkoh. Kalilauge (St., Scholtz, *B.* 54, 93). Neben ζ-Truxinsäure-b-methylester-a-amid bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf ζ-Truxinsäure-a-amid (s. o.) in der Kälte (St., K., *B.* 58, 1176). — Nadeln (aus verd. Essigsäure), Blättchen (aus verd. Aceton). F: 222° (Zers.) bei langsamem Erhitzen, 225—226° bei raschem Erhitzen (Bad 200°) (St., Sch.; St., K., *B.* 58, 1175). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (St., K.). — Liefert bei 10-stdg. Kochen mit verd. Essigsäure ζ-Truxinsäure, bei 5 Min. langem Kochen mit 10%iger Kalilauge δ-Truxinsäure-monoamid (S. 684); wird durch kalte alkoholische Kalilauge nicht verändert (St., K.). Wird beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure oder mit Dimethylsulfat und Sodalösung nicht verestert (St., K., *B.* 58, 1176). — Ammoniumsalz. Fast unlöslich (St., K.). — Natriumsalz. Schwer löslich (St., Sch.; St., K.).

ζ-Truxinsäure-b-methylester-a-amid, ζ-Truxin-a-amidsäure-b-methylester $C_{19}H_{19}O_3N$, Formel VI (R = CH_3). Zur Konstitution vgl. Stoermer, Klockmann, *B.* 58, 1166, 1171. — *B.* Durch Behandlung von ζ-Truxinsäure-a-amid mit Dimethylsulfat und Sodalösung (St., K., *B.* 58, 1176). Neben ζ-Truxinsäure-b-amid bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf ζ-Truxinsäure-a-amid in der Kälte (St., K.). Aus ζ-Truxinsäure-b-methylester-a-chlorid und Ammoniak in Benzol (St., K., *B.* 58, 1177). — Nadeln (aus Methanol). F: 212°. Schwer löslich in Methanol. — Liefert beim Behandeln mit Stickoxyden in Eisessig ζ-Truxinsäure-b-methylester.

ζ-Truxinsäure-a-methylester-b-amid, ζ-Truxin-b-amidsäure-a-methylester $C_{19}H_{19}O_3N$, Formel VII (R = CH_3). Zur Konstitution vgl. Stoermer, Klockmann, *B.* 58, 1166, 1171. — *B.* Aus ζ-Truxinsäure-b-amid durch Einw. von Diazomethan in Äther oder durch Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid in Methanol (St., K., *B.* 58, 1176). Aus ζ-Truxinsäure-a-methylester-b-chlorid und Ammoniak in Benzol (St., K., *B.* 58, 1177). — Nadeln (aus Aceton oder Methanol). F: 195°. — Gibt beim Behandeln mit Stickoxyden in Eisessig ζ-Truxinsäure-a-methylester.

c) ***Linksdrehende 3ᶜ.4ᵗ - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1ᶜ.2ᶜ), l-ζ-Truxinsäure,*** l-Zetruxinsäure $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Cinchonin in ca. 75%igem Alkohol; das Salz der linksdrehenden Säure scheidet sich zuerst aus, das der rechtsdrehenden Säure bleibt in Lösung (Stoermer, Scholtz, *B.* 54, 94). — Krystalle (aus Methanol). F: 222°; ein Gemisch mit gleichen Teilen der rechtsdrehenden Säure schmilzt bei 239°. $[\alpha]_D^{20}$: —78,4° (Alkohol; p = 2,7). In Wasser etwas, in Eisessig bedeutend leichter löslich als die inakt. Säure. — Wird bei 1½-stdg. Kochen mit verd. Natronlauge oder mit konz. Salzsäure nicht verändert. Geht beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in inakt. δ-Truxinsäure über. Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 140° bis 150° [l-ζ-Truxinsäure]-anhydrid. — Cinchoninsalz. Nadeln. F: 192°.

Dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$. *B.* Beim Erhitzen von l-ζ-Truxinsäure mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (Stoermer, Scholtz, *B.* 54, 95). — Krystalle. F: 160°. $[\alpha]_D^{20}$: —98,6° (Benzol; c = 1).

d) ***Rechtsdrehende 3ᶜ.4ᵗ - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1ᶜ.2ᶜ), d-ζ-Truxinsäure,*** d-Zetruxinsäure $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* s. o. bei der linksdrehenden Säure. — Optisch nicht rein erhalten. Krystalle (aus Methanol). F: 222°; $[\alpha]_D^{20}$: +65,4° (Alkohol; p = 2,6) (Stoermer, Scholtz, *B.* 54, 95).

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von d-ζ-Truxinsäure mit Dimethylsulfat und Sodalösung (STOERMER, SCHOLTZ, *B.* **54**, 96). — F: 106°. $[\alpha]_D^{20}$: +89,9° (Aceton; c = 2,8).

e) ***Opt.-inakt. 3c.4t-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1c.2t), dl-δ-Truxinsäure, δ-Truxinsäure,*** dl-Deltruxinsäure (auch als δ-Truxillsäure, δ-Isotruxillsäure bezeichnet) $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel (H 952; E I 415). *V.* Aus dem bei der Verarbeitung der Coca-Nebenalkaloide abfallenden Rohtruxillsäure-Gemisch lassen sich bis zu 10% δ-Truxinsäure isolieren (STOERMER, LAAGE, *B.* **54**, 82). — *B.* Neben β-Truxinsäure bei 18—27-stdg. Einw. von tropischem Sonnenlicht auf Bleicinnamat oder auf metastabiles Bariumcinnamat (DE JONG, *B.* **56**, 824, 825). Entsteht aus β-Truxinsäure (vgl. H 952) auch bei 6-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° (STOERMER, SCHOLTZ, *B.* **54**, 89), aus ζ-Truxinsäure (vgl. E I 415) auch beim Erhitzen mit 2,8 Tln. Pyridin und 4 Tln. Wasser im Rohr auf 195—205° (ST., BACHÉR, *B.* **55** 1882). Bei 5-stdg. Kochen von ζ-Truxinsäure-a-anilid mit 40%iger alkoholischer Kalilauge (ST., KLOCKMANN, *B.* **58**, 1173). Beim Schmelzen von Neotruxinsäure (S. 685) mit Kaliumhydroxyd (ST., BACHÉR, *B.* **55**, 1875). Bei der Oxydation von 3.4-Diphenyl-cyclobutan-dioxalylsäure-(1.2) mit kalter Permanganat-Lösung (REIMER, *Am. Soc.* **46**, 789). Vgl. a. u. Bildung des Dimethylesters. — *Darst.* Man schmilzt β-Truxinsäure mit 8 Tln. Kaliumhydroxyd bei einer Temperatur, bei der die Schmelze noch farblos bleibt; sobald die Schmelze dickflüssig wird, gießt man in Wasser und fällt mit Salzsäure (STOERMER, SCHOLTZ, *B.* **54**, 89). Trennung von Isomeren über das Calciumsalz: STOERMER, LAAGE, *B.* **54**, 83. — F: 175° (ST., BACHÉR, *B.* **55**, 1879). Bei 20° lösen sich in 100 g Eisessig 10,382 g; sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, leicht in Äther, sehr schwer in Benzol und in siedendem Wasser (ST., SCH., *B.* **54**, 88, 89). — Läßt sich mit Hilfe von Cinchonin und Chinin in die opt.-akt. Komponenten spalten (ST., B., *B.* **55**, 1879). Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 210° oder besser mit Acetanhydrid allein auf 160° in ζ-Truxinsäure über (ST., SCH., *B.* **54**, 89). Wird bei $^1/_4$-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure quantitativ verestert (ST., SCH., *B.* **54**, 90). — Ammoniumsalz. Prismen. F: 206—208° (Zers.) (ST., B., *B.* **55**, 1879). Leicht löslich. Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ζ-Truxinsäure-imid.

C6H5 H HO2C H CO2H H C6H5 H

δ-Truxinsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von δ-Truxinsäure mit alkoh. Salzsäure (STOERMER, SCHOLTZ, *B.* **54**, 90). Neben überwiegenden Mengen ζ-Truxinsäure-dimethylester beim Erhitzen von 2.3-Diphenyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-dimethylester-(1.2) (S. 735) auf 210° (BACHÉR, *J. pr.* [2] **120**, 329). — Krystalle (aus Methanol). F: 75—76° (B.).

δ-Truxinsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$. *B.* Beim Erwärmen von δ-Truxinsäure mit Phosphorpentachlorid oder besser mit Thionylchlorid (STOERMER, BACHÉR, *B.* **55**. 1880). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 78°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin. An der Luft nicht sehr beständig.

δ-Truxinsäure-monoamid, δ-Truxinamidsäure $C_{18}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei ca. 10 Min. langem Kochen von δ-Truxinsäure-diamid mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (STOERMER, KLOCKMANN, *B.* **58**, 1175). Entsteht auch bei gleicher Behandlung von ζ-Truxinsäure-imid und von ζ-Truxinsäure-b-amid (S. 683) (ST., K.). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 189°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

δ-Truxinsäure-diamid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung des Dichlorids mit konz. Ammoniak unter Kühlung (STOERMER, BACHÉR, *B.* **55**, 1881). — Nadeln (aus Aceton). F: 224° (ST., B.). — Gibt bei 10 Min. langem Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge δ-Truxinsäure-monoamid (ST., KLOCKMANN, *B.* **58**, 1175).

f) ***Linksdrehende 3c.4t-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1c.2t), l-δ-Truxinsäure,*** l-Deltruxinsäure $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC\text{—}CH\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot HC\text{—}CH\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Durch Spaltung von inakt. δ-Truxinsäure mit Hilfe von Cinchonin in siedendem Alkohol; das Cinchoninsalz der l-Säure scheidet sich zuerst aus (STOERMER, BACHÉR, *B.* **55**, 1879). — Nadeln. F: 158—159°. $[\alpha]_D^{20}$: —8,3° (Aceton; p = 19). 100 g Eisessig lösen bei 20° 17,89 g. — Racemisiert sich beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd. — Cinchoninsalz. Krystalle (aus Alkohol). F: 192°.

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von l-δ-Truxinsäure mit Dimethylsulfat und Sodalösung (STOERMER, BACHÉR, *B.* **55**, 1880). — Krystalle (aus Methanol). F: 45°. $[\alpha]_D^{20}$: —11,1° (Aceton; c = 8).

Diamid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von l-δ-Truxinsäure mit Thionylchlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Ammoniak (STOERMER, BACHÉR, *B.* **55**, 1881). — F: 206°. $[\alpha]_D^{16}$: +33,5° (Aceton; c = 1,4). Bei 20° sehr schwer löslich in Aceton.

g) ***Rechtsdrehende 3c.4t - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1c.2t), d-δ-Truxinsäure,*** d-Deltruxinsäure $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Das Chininsalz wird aus den Mutterlaugen von der Darstellung des l-δ-truxinsauren Cinchonins (s. S. 684) durch Ansäuern und Umsetzung der erhaltenen unreinen Säure mit Chinin in Aceton erhalten (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1880). — F: 157—158°. $[\alpha]_D^{20}$: +8,1° (Aceton; c = 7). — Racemisiert sich beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd. — Chininsalz. Krystalle (aus Aceton beim Verdunsten). F: 135° (Zers.).

h) ***Opt. - inakt. 3c.4c - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1c.2t), dl - Neotruxinsäure, Neotruxinsäure*** $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1861, 1862; ST., ASBRAND, *B.* 64 [1931], 2796. — Das Mol.-Gew. ist in Alkohol (ebullioskopisch) und durch Titration bestimmt (ST., LAAGE, *B.* 54, 98). — *V.* Ist in sehr geringer Menge in dem bei der Verarbeitung der Coca-Nebenalkaloide abfallenden Rohtruxillsäure-Gemisch enthalten (ST., L., *B.* 54, 82). — *B.* Entsteht aus β-Truxinsäure bei 20 Min. langem Erhitzen für sich auf 215° (ST., B., *B.* 55, 1875) und bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 215° (Ausbeute bis 25%) (ST., B., *B.* 55, 1874; ST., A., *B.* 64, 2801), mit konz. Ammoniak im Rohr auf 170—190° (ST., B.) oder mit Dimethylanilin oder wäßr. Pyridin auf 160—170° (ST., L., *B.* 54, 98). — Krystalle (aus Benzol + wenig Eisessig). F: 209—209,5°; gibt mit β-Truxinsäure Schmelzpunktsdepression (ST., L., *B.* 54, 99). 100 g Eisessig lösen bei 20° 2,184 g (ST., B., *B.* 55, 1875); löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol (ST., L.). Wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Calciumchlorid vollständig gefällt (ST., L., *B.* 54, 99). — Läßt sich mit Hilfe von Cinchonin in die opt.-akt. Komponenten spalten (ST., B., *B.* 55, 1876). Lagert sich beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 160° oder mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170—180° in β-Truxillsäure, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in δ-Truxillsäure um (ST., B., *B.* 55, 1875). — Ammoniumsalz. Krystallpulver. F: 235° (Zers.) (ST., L., *B.* 54, 99). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in losem Zustand in Neotruxinsäure und Ammoniak; beim Erhitzen von gepreßtem Ammoniumsalz auf 235—240° entsteht β-Truxinsäure-imid. — Kaliumsalz. Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Wasser (ST., L.).

Neotruxinsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Neotruxinsäure und Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 98, 101). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 126—127°. Schwer löslich in Methanol und Alkohol.

Neotruxinsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Öl (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 101).

Neotruxinsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$. *B.* Aus Neotruxinsäure und Thionylchlorid in siedendem Benzol (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1876). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 83—84°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin. — Wird an feuchter Luft unter Rückbildung von Neotruxinsäure hydrolysiert.

Neotruxinsäure-diamid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Neotruxinsäure mit Phosphorpentachlorid in Äther und Eintragen des Reaktionsprodukts in Ammoniak unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 100). — Schuppen (aus Alkohol). F: 249°. Unlöslich in Äther.

i) ***Linksdrehende 3c.4c - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1c.2t), l-Neotruxinsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Spaltung von dl-Neotruxinsäure mit Hilfe von Cinchonin in Alkohol oder von Cinchonin und Chinin in wäßr. Alkohol (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1877). — F: 236—237°. $[\alpha]_D^{20}$: —54,0° (Aceton; c = 2). — Chininsalz. Krystalle (aus Alkohol). F: 138°.

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. F: 100—101° (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1878). $[\alpha]_D^{20}$: —52,0° (Aceton; c = 2,4).

Bis-methylamid $C_{20}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO\cdot NH\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 126—127° (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1879).

Bis-äthylamid $C_{22}H_{26}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 175° (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1878). $[\alpha]_D^{16}$: +30,3° (Aceton; c = 1,4).

k) ***Rechtsdrehende 3c.4c - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1c.2t), d-Neotruxinsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Spaltung von dl-Neo-

truxinsäure mit Hilfe von Cinchonin in siedendem Alkohol; das Cinchoninsalz der d-Säure scheidet sich zuerst aus (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1877). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 236° bis 237°. $[\alpha]_D^{18}$: +52,6° (Aceton; c = 2,5). — Cinchoninsalz. Krystalle (aus Alkohol). F: 216° bis 217°.

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus (optisch nicht einheitlicher) d-Neotruxinsäure und Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1878). — Krystalle (aus Methanol). F: 100°. $[\alpha]_D^{20}$: +48,1° (Aceton; c = 1,8).

Diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus d-Neotruxinsäure und alkoh. Salzsäure (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1878). — Nadeln (aus Alkohol). F: 53°. $[\alpha]_D^{20}$: +18,3° (Aceton; c = 2).

Dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$. *B.* Beim Erwärmen von d-Neotruxinsäure mit Thionylchlorid in Benzol (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1877). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 103—104°. $[\alpha]_D^{15}$: —16,0° (Aceton; c = 1,5).

Diamid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO\cdot NH_2)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 260—261° (STOERMER, BACHÉR, *B.* 55, 1878). Sehr schwer löslich.

7. ***2.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäuren-(1.3), Truxillsäuren*** $C_{18}H_{16}O_4$ =
$C_6H_5\cdot HC—CH\cdot CO_2H$
$HO_2C\cdot HC—CH\cdot C_6H_5$.

a) ***2c.4t - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1c.3t), α-Truxillsäure*** $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel (H 952; E I 415). *V.* Aus dem bei der Verarbeitung der Coca-Nebenalkaloide abfallenden Rohtruxillsäure-Gemisch lassen sich bis 25% α-Truxillsäure isolieren (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 83). — *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei monatelanger Sonnenbestrahlung von fester trans-Zimtsäure (vgl. H 952; E I 415) (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 80; STOBBE, STEINBERGER, *B.* 55, 2230, 2232, 2240; STOBBE, LEHFELDT, *B.* 58, 2421; vgl. DE JONG, *B.* 55, 467). Neben β-Truxinsäure und anderen Produkten bei 6-tägiger bis 4-wöchiger Einw. von Sonnenlicht auf Suspensionen von trans-Zimtsäure in Wasser, Natriumchlorid-Lösung oder verd. Salzsäure (STO., LEH., *B.* 58, 2416, 2417). Neben anderen Produkten bei langer Einw. von Sonnenlicht auf feste Allozimtsäure (F: 68°) oder besser auf Gemische aus dieser Säure und trans-Zimtsäure (STOBBE, STEINBERGER, *B.* 55, 2230, 2242; vgl. DE JONG, *B.* 55, 465) und auf wäßrige oder salzsaure Suspensionen von Allozimtsäure (F: 68°) (STO., STEI., *B.* 55, 2234, 2245; STO., LEHFELDT, *B.* 58, 2416). Neben geringeren Mengen cis- und trans-Zimtsäure bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf in Benzol suspendierte β-Truxinsäure (S. 679) (STO., LEH., *B.* 58, 2419). Bildung aus α-Truxillsäure-monoamid s. S. 687. Bei 2—3-stdg. Kochen von inakt. γ-Truxillsäure-monoamid (S. 687) mit 20%iger Kalilauge, neben geringeren Mengen γ-Truxillsäure (STOERMER, FRETWURST, *B.* 58, 2721). Bei der Oxydation von 2.4-Diphenyl-cyclobutan-dioxalylsäure-(1.3) mit Permanganat in siedender Sodalösung (REIMER, *Am. Soc.* 46, 788). — Trennung von Isomeren: STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 83.

Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: STOBBE, *B.* 58, 2860. 100 g Eisessig lösen bei 20° 0,3174 g (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 85). Kryoskopisches Verhalten in Campher: CARLSOHN, *B.* 60, 475, 476. — Bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf feste α-Truxillsäure erfolgt teilweise Depolymerisation zu trans-Zimtsäure; Ultraviolett-Bestrahlung von Lösungen in Benzol ergibt trans- und cis-Zimtsäure, β-Truxinsäure und harzige Produkte (STOBBE, LEHFELDT, *B.* 58, 2418, 2419); bei der Ultraviolett-Bestrahlung von wäßr. Lösungen des Natriumsalzes (vgl. E I 416) entstanden trans-Zimtsäure, geringere Mengen cis-Zimtsäure und Spuren von β-Truxinsäure (STO., LEH., *B.* 58, 2421). α-Truxillsäure gibt bei der trockenen Destillation außer trans-Zimtsäure (LIEBERMANN, *B.* 22, 125; H 953) noch Stilben, γ-Truxillsäure-anhydrid, Peritruxillsäure-anhydrid, eine bei 192—194° schmelzende Verbindung und höhersiedende Produkte (STO., ZSCHOCH, *B.* 56, 676). Die beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erfolgende Umlagerung in ε-Truxillsäure (HESSE, *A.* 271, 202; STOERMER, EMMEL, *B.* 58, 499) läßt sich auch durch Erhitzen mit 40%iger alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 200° bewirken (STOE., FRETWURST, *B.* 58, 2722). Bei der Einw. von Schwefelsäure (H 953) entstehen neben Disulfonsäuren Spuren von Truxon (STOBBE, ZSCHOCH, *B.* 60, 470). — Ammoniumsalz. Schwer löslich in Alkohol (STOE., *B.* 56, 1686).

Verbindung $(C_{36}H_{30}O_7)_3$(?), extramolekulares α-Truxillsäure-anhydrid (H 953). Gibt mit Ammoniak in Benzol, zuletzt bei Wasserbadtemperatur, α-Truxillsäure-monoamid und α-Truxillsäure-diamid; reagiert analog mit Anilin in siedendem Benzol (STOERMER, *B.* 56, 1684, 1687, 1690).

α-Truxillsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 954). *B.* Beim Belichten von Zimtsäure-methylester mit Sonnenlicht (DE JONG, *B.* 56, 826; STOBBE, *B.* 58, 2862), neben polymerem Zimtsäure-methylester (ST.). — F: 174—175° (DE J.).

α-Truxillsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 954). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther auf dem Wasserbad α-Tetraphenyltruxilldiol (E II 6, 1056) (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* 58, 2710).

α-Truxillsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$ (H 955; E I 416). *B.* Durch Kochen von α-Truxillsäure mit überschüssigem Thionylchlorid (STOERMER, *B.* 56, 1687).

α-Truxillsäure-monoamid, α-Truxillamidsäure $C_{18}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben α-Truxillsäure-diamid beim Sättigen einer Lösung von extramolekularem α-Truxillsäure-anhydrid (S. 686) in Benzol mit Ammoniak und nachfolgenden ½-stdg. Kochen (STOERMER, *B.* 56, 1690). Neben überwiegenden Mengen γ-Truxillsäure-monoamid bei 3-stdg. Erhitzen von α-Truxillsäure-diamid mit 40%iger alkoholischer Kalilauge auf 120° im Autoklaven (ST., FRETWURST, *B.* 58, 2722). Neben geringen Mengen α-Truxillsäure bei 10-stdg. Kochen von inakt. γ-Truxillsäure-monoamid mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (ST., FR., *B.* 58, 2721). — Nadeln (aus Eisessig). F: 261° (ST.). Löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin (ST.). — Versuche zur Spaltung in opt.-akt. Komponenten: ST. Wird bei 10-stdg. Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge teils zu α-Truxillsäure verseift, teils in inakt. γ-Truxillsäure-monoamid umgelagert (ST., FR.). Gibt beim Behandeln mit Hypochlorit-Lösung 3^t-Amino-$2^c.4^t$-diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1^c) (ST., SCHENCK, *B.* 60, 2583; ST., KELLER, *B.* 64 [1931], 2789). — Salze: ST.

α-Truxillsäure-diamid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO\cdot NH_2)_2$. (H 955) *B.* Bei monatelanger Bestrahlung von trans-Zimtsäure-amid mit Sonnenlicht (STOBBE, *B.* 58, 2863). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — F: 266° (STO.), 267° (STOERMER, *B.* 56, 1690). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: STO., *B.* 58, 2860. — Liefert beim Erhitzen mit 40%iger alkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 120° (Badtemperatur) inakt. γ-Truxillsäure-monoamid und geringere Mengen α-Truxillsäure-monoamid; bei einem im Bombenrohr ausgeführten Versuch wurden ε-Truxillsäure und geringe Mengen α-Truxillsäure erhalten (STOE., FRETWURST, *B.* 58, 2719, 2722).

b) ***$2^c.4^t$-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-($1^c.3^c$), γ-Truxillsäure*** $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel (H 956; E I 416). F: 228° bis 230° (STOBBE, ZSCHOCH, *B.* 56, 677). 100 g Eisessig lösen bei 20° 4,31 g (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 85).

[Strukturformel: Cyclobutanring mit H, C_6H_5, H, H, H, CO_2H, C_6H_5, CO_2H]

γ-Truxillsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 957). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther γ-Tetraphenyltruxilldiol (E II 6, 1056) (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* 58, 2711).

Inakt. γ-Truxillsäure-monoamid, dl-γ-Truxillamidsäure $C_{18}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von γ-Truxillsäure-anhydrid mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbad (STOERMER, FRETWURST, *B.* 58, 2721). Neben geringen Mengen α-Truxillsäure-monoamid bei 3-stdg. Erhitzen von α-Truxillsäure-diamid mit 40%iger alkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 120° (Badtemperatur) (ST., F., *B.* 58, 2722). Neben anderen Produkten bei 10-stdg. Kochen von α-Truxillsäure-monoamid mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (ST., F., *B.* 58, 2722). — Krystalle (aus Eisessig). F: 240° (unter geringer Zersetzung) (ST., F.). Bei 21° lösen sich 1,49 g in 100 g Eisessig; löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther (ST., F., *B.* 58, 2721, 2723). — Läßt sich mit Hilfe von Morphin in die opt.-akt. Komponenten spalten (ST., F., *B.* 58, 2722). Geht bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt in γ-Truxillsäure-imid (Syst. Nr. 3226) über; das Imid entsteht auch bei langsamem Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 245—250°, während bei 180—200° auch etwas γ-Truxillsäure-diamid gebildet wird (ST., F., *B.* 58, 2720, 2723). Wird bei 3—4-stdg. Kochen mit 15%iger Salzsäure oder beim Behandeln mit Stickoxyden in Eisessig zu γ-Truxillsäure verseift; bei 10-stdg. Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge erhält man α-Truxillsäure-monoamid und wenig α-Truxillsäure, bei 2—3-stdg. Kochen mit 20%iger Kalilauge entsteht α-Truxillsäure als Hauptprodukt (ST., F., *B.* 58, 2721). Liefert beim Behandeln mit Hypochlorit-Lösung bei 35—37° 3^c-Amino-$2^c.4^t$-diphenyl-cyclobutan-carbonsäure-(1^c) (ST., SCHENCK, *B.* 60, 2575). — Calciumsalz. Löslich in überschüssiger Calciumchlorid-Lösung (ST., F., *B.* 58, 2721).

Linksdrehendes γ-Truxillsäure-monoamid, l-γ-Truxillamidsäure $C_{18}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Spaltung von dl-γ-Truxillamidsäure mit Hilfe von Morphin in Alkohol; das Salz der l-Säure scheidet sich zuerst aus, das der d-Säure bleibt in Lösung (STOERMER, FRETWURST, *B.* 58, 2722). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 258° bis 259°; ein Gemisch mit gleichen Teilen der d-Säure schmilzt bei 240°. $[\alpha]_D^{20}$: —11° (Eisessig; c = 0,7). 100 g Eisessig lösen bei 21° 0,66 g; sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol

und Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit Stickoxyden in Eisessig inakt. γ-Truxillsäure. Gibt einen rechtsdrehenden Methylester (s. u.). — Morphinsalz. F: 183° (Zers.).

Rechtsdrehendes γ-Truxillsäure-monoamid, d-γ-Truxillamidsäure $C_{18}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 258—259° (STOERMER, FRETWURST, *B.* 58, 2723). — Gibt beim Behandeln mit Stickoxyden in Eisessig inakt. γ-Truxillsäure. Gibt einen linksdrehenden Äthylester (s. u.). — Morphinsalz. Krystalle (aus Alkohol). F: 89—90°.

γ-Truxillsäure-mono-äthylamid $C_{20}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von γ-Truxillsäure-anhydrid mit Äthylamin auf dem Wasserbad (STOERMER, FRETWURST, *B.* 58, 2724). Bei kurzem Kochen von γ-Truxillsäure-äthylimid (Syst. Nr. 3226) mit alkoh. Kalilauge (ST., F.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 217°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther. — Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 160° wieder in γ-Truxillsäure-äthylimid über.

γ-Truxillsäure-mono-acetylamid $C_{20}H_{19}O_4N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von dl-γ-Truxillamidsäure mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (STOERMER, FRETWURST, *B.* 58, 2724). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Essigsäure). F: 185°. Löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, Äther und heißem Wasser.

γ-Truxillsäure-mono-äthylnitrosamid $C_{20}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot N(NO)\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von γ-Truxillsäure-monoäthylamid in Eisessig (STOERMER, FRETWURST, *B.* 58, 2725). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 172° bis 173° (Zers.); verpufft bei trockenem Erhitzen. Löslich in Alkohol, Eisessig und Äther. — Gibt beim Erwärmen mit Sodalösung γ-Truxillsäure.

Inakt. γ-Truxillsäure-methylester-amid, dl-γ-Truxillamidsäure-methylester $C_{19}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dl-γ-Truxillamidsäure und Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, FRETWURST, *B.* 58, 2722). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther.

[l-γ-Truxillamidsäure]-methylester $C_{19}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-γ-Truxillamidsäure (s. o.) und Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, FRETWURST, *B.* 58, 2723). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 153—154°. $[\alpha]_D^{20}$: +8,6° (Alkohol; c = 3,8).

Inakt. γ-Truxillsäure-äthylester-amid, dl-γ-Truxillamidsäure-äthylester $C_{20}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dl-γ-Truxillamidsäure durch Einw. von Alkohol und Chlorwasserstoff oder von Diäthylsulfat in Sodalösung oder durch Behandlung des Silbersalzes mit Äthyljodid (STOERMER, FRETWURST, *B.* 58, 2722). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder aus Toluol). Schmilzt unscharf bei 135—138°.

[d-γ-Truxillamidsäure]-äthylester $C_{20}H_{21}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von d-γ-Truxillamidsäure (s. o.) mit Alkohol und Chlorwasserstoff (STOERMER, FRETWURST, *B.* 58, 2723). — Blättchen (aus Benzol und Ligroin). F: 168—169°. $[\alpha]_D^{20}$: —12,8° (Aceton; c = 2).

γ-Truxillsäure-diamid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus γ-Truxillsäure-dichlorid und Ammoniak (STOERMER, FRETWURST, *B.* 58, 2723). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von γ-truxillamidsaurem Ammonium auf 180—200° im Rohr (ST., F.). — F: 245°. Unlöslich in Benzol.

Dinitro-γ-truxillsäure $C_{18}H_{14}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(CO_2H)_2$ (H 957). *B.* Beim Lösen von γ-Truxillsäure-anhydrid in warmer Salpetersäure (D: 1,5) und folgenden Aufbewahren; Ausbeute ca. 60% (STOERMER, EMMEL, *B.* 53, 505). Wird beim Behandeln von γ-Truxillsäure mit rauchender Salpetersäure (H 957) nur in mäßiger Ausbeute erhalten (ST., E.). — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid Dinitro-γ-truxillsäure-anhydrid.

Dimethylester $C_{20}H_{18}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Dinitro-γ-truxillsäure mit Methanol und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (STOERMER, EMMEL, *B.* 53, 506). — Nadeln (aus Methanol). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin.

Monoäthylester $C_{20}H_{18}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Dinitro-γ-truxillsäure-anhydrid mit Alkohol im Rohr auf 110° (STOERMER, EMMEL, *B.* 53, 508). — Nadeln. F: 176—177°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Äther. Löslich in heißer Sodalösung.

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethylester (STOERMER, EMMEL, *B.* 53, 506). — Nadeln. F: 146°. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium in Alkohol Diamino-γ-truxillsäure-diäthylester.

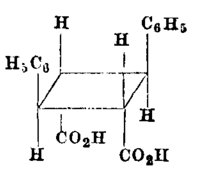
Dichlorid $C_{18}H_{12}O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(COCl)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dinitro-γ-truxillsäure mit Phosphorpentachlorid (STOERMER, EMMEL, *B.* 53, 506). — Gelbe Prismen (aus Benzol +

Ligroin). F: 204°. Löslich in Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in Ligroin. — Ziemlich beständig gegen Luftfeuchtigkeit.

Diamid $C_{18}H_{16}O_6N_4 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid und Ammoniak in Benzol (STOERMER, EMMEL, *B.* 53, 507). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 280°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Löst sich unverändert in heißer konzentrierter Salzsäure.

Bis-dimethylamid $C_{22}H_{24}O_6N_4 = (O_2N)_2C_{16}H_{12}[CO\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Analog dem Diamid (STOERMER, EMMEL, *B.* 53, 507). — Gelbliche Krystalle. F: 276°.

c) ***2t.4t - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1c.3c), ε-Truxillsäure, β*-Cocasäure** $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel (H 957; E I 416). *V.* Aus dem bei der Verarbeitung der Coca-Nebenalkaloide abfallenden Rohtruxillsäure-Gemisch lassen sich ca. 4% ε-Truxillsäure isolieren (STOERMER, LAAGE, *B.* 54, 83). — *B.* In sehr geringer Menge neben viel α-Truxillsäure und wenig β-Truxinsäure bei monatelanger Sonnenbestrahlung von fester trans-Zimtsäure (ST., L., *B.* 54, 81). Neben überwiegenden Mengen β-Truxinsäure bei mehrtägiger Einw. von tropischem Sonnenlicht auf metastabiles Strontiumcinnamat, saures Kaliumcinnamat oder stabiles Bariumcinnamat (DE JONG, *B.* 56, 823, 824). Zur Bildung beim Schmelzen von α-Truxillsäure mit Kaliumhydroxyd (H 957) vgl. ST., EMMEL, *B.* 53, 499. Entsteht ferner beim Erhitzen von α-Truxillsäure oder von α-Truxillsäure-diamid mit 40%iger alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 200° bzw. auf 120° (ST., FRETWURST, *B.* 58, 2722). In geringer Menge neben Peritruxillsäure-anhydrid beim Erhitzen von γ-Truxillsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2484) auf 300—330° (ST., BACHÉR, *B.* 57, 19). Aus Epitruxillsäure (S. 691) bei wiederholtem Schmelzen oder bei 2—3-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 160° (ST., B., *B.* 57, 22). In geringer Menge beim Kochen von Epitruxillsäure-mono- und dimethylester oder Peritruxillsäure-dimethylester mit wäßr. Kalilauge (ST., B., *B.* 57, 22). — Trennung von Isomeren: ST., LAAGE, *B.* 54, 81, 83, 84.



F: 192° (STOERMER, EMMEL, *B.* 53, 500). 100 g Eisessig lösen bei 20° 22,96 g (ST., LAAGE, *B.* 54, 85); leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform (ST., E.). — Wird bei mehrstündigem Erhitzen für sich oder mit konz. Salzsäure auf 200—280° nur wenig verändert (ST., E.); auch Erhitzen mit Alkalien bewirkt keine Umlagerung (ST., BACHÉR, *B.* 57, 18). Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 200—210° oder beim Kochen des Kaliumsalzes mit Phosphoroxychlorid in Benzol polymeres ε-Truxillsäure-anhydrid (s. u.) (ST., E., *B.* 53, 501).

Ammoniumsalz. Zersetzt sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 186°; beim Erhitzen von fest zusammengedrücktem Ammoniumsalz auf 200—205° erhält man ε-Truxillsäure-diamid und geringere Mengen ε-Truxillsäure-monoamid, ε-Truxillsäure-imid und ε-Truxillsäure; bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Bildung von ε-Truxillsäure-diamid und ε-Truxillsäure auf Kosten der Bildung des Monoamids zu (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* 58, 2713; ST., SCHENCK, *B.* 61, 2317). — Calciumsalz. Prismen. In kaltem Wasser etwas leichter löslich als in heißem (ST., EMMEL, *B.* 53, 503). — Bariumsalz $BaC_{18}H_{14}O_4$ (bei 200° getrocknet). In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (ST., E.).

Polymeres ε-Truxillsäure-anhydrid $(C_{18}H_{14}O_3)_x$. Ebullioskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol: STOERMER, EMMEL, *B.* 53, 501. — *B.* Aus ε-Truxillsäure durch 6-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 200—210° oder besser durch 3-stdg. Kochen des Kaliumsalzes mit Phosphoroxychlorid in Benzol (ST., E.). — Harzige Masse. Schmilzt bei 80—90°. — Ziemlich beständig gegen Sodalösung; geht beim Behandeln mit Natronlauge wieder in ε-Truxillsäure über. Liefert beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 105° ε-Truxillsäure-monoäthylester. Gibt beim Kochen mit Anilin ε-Truxillsäure-monoanilid und ε-Truxillsäure-dianilid.

ε-Truxillsäure-monoäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von polymerem ε-Truxillsäure-anhydrid (s. o.) mit Alkohol im Rohr auf 105° (STOERMER, EMMEL, *B.* 53, 502). — Gelbes Öl. Leicht löslich in Äther. Löslich in Sodalösung.

ε-Truxillsäure-diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von ε-Truxillsäure in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (STOERMER, EMMEL, *B.* 53, 503). Aus ε-Truxillsäure-imid beim Erhitzen der Alkalisalze mit Äthylbromid und Alkohol im Rohr auf 160—170° (ST., NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* 58, 2714). — Krystalle. F: 34° (ST., E.). — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther ε-Tetraphenyltruxilldiol (E II 6, 1056); reagiert analog mit Äthylmagnesiumbromid, o- und p-Tolylmagnesiumbromid, 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und 4-Äthoxy-phenylmagnesiumbromid (ST., N., SCH., *B.* 58, 2711, 2713).

ε-Truxillsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$. *B.* Beim Erwärmen von ε-Truxillsäure mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (STOERMER, EMMEL, *B.* 53, 503). — Prismen (aus Ligroin). F: 106—107°. Leicht löslich in Benzol, Ligroin und heißem Petroläther. — Wird an der Luft allmählich undurchsichtig.

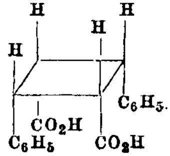
ε-Truxillsäure-monoamid, ε-Truxillamidsäure $C_{18}H_{17}O_3N$ = $(C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei ca. 3-stdg. Erhitzen von fest zusammengedrücktem ε-truxillsaurem Ammonium auf 200—220° (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* 58, 2713; ST., SCHENCK, *B.* 61, 2317). Beim Behandeln von ε-Truxillsäure-imid mit Sodalösung, Natronlauge oder wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (ST., N., SCHM., *B.* 58, 2714, 2715). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213°; löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und in heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin (ST., N., SCHM., *B.* 58, 2715). — Geht bei 4-stdg. Erhitzen auf 220—225° zu einem großen Teil in ε-Truxillsäure und ε-Truxillsäure-diamid über (ST., N., SCHM., *B.* 58, 2716). Wird bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge oder beim Behandeln mit Stickoxyden in Eisessig zu ε-Truxillsäure verseift (ST., N., SCHM., *B.* 58, 2715). Gibt beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung 3^c-Amino-$2^t.4^t$-diphenyl-cyclobutancarbonsäure-(1^c) (ST., N., SCHM., *B.* 58, 2716; ST., SCHE., *B.* 61, 2317).

ε-Truxillsäure-methylester-amid, ε-Truxillamidsäure-methylester $C_{19}H_{19}O_3N$ = $(C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von ε-Truxillamidsäure mit Dimethylsulfat und Sodalösung (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* 58, 2715). — Nadeln. F: 145°.

ε-Truxillsäure-äthylester-amid, ε-Truxillamidsäure-äthylester $C_{20}H_{21}O_3N$ = $(C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus ε-Truxillamidsäure und alkoh. Salzsäure (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* 58, 2715). — F: 140—141°.

ε-Truxillsäure-diamid $C_{18}H_{18}O_2N_2$ = $(C_6H_5)_2C_4H_4(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von ε-Truxillsäure-dichlorid in Benzol (STOERMER, EMMEL, *B.* 53, 504). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von fest zusammengedrücktem ε-truxillsaurem Ammonium auf 200—220° (ST., NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* 58, 2713; ST., SCHENCK, *B.* 61, 2317). Beim Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung von ε-Truxillsäure-imid (ST., N., SCHM., *B.* 58, 2714). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 240° (ST., E.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin; löst sich unverändert in konz. Mineralsäuren (ST., E.). — Geht bei 6-stdg. Kochen mit Zinkchlorid in Eisessig in ε-Truxillsäure-imid über (ST., N., SCHM., *B.* 58, 2714).

ε-Truxillsäure-bis-dimethylamid $C_{22}H_{26}O_2N_2$ = $(C_6H_5)_2C_4H_4[CO\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Behandeln von ε-Truxillsäure-dichlorid mit wäßr. Dimethylamin-Lösung (STOERMER, EMMEL, *B.* 53, 504). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol.



d) ***$2^c.4^c$-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-($1^c.3^c$), η-Truxillsäure, Peritruxillsäure*** $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, BACHÉR, *B.* 54, 15. — *B.* Das Anhydrid (Syst. Nr. 2484) entsteht bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von γ-Truxillsäure-anhydrid auf 300—330° unter 3 mm Druck (STOERMER, BACHÉR, *B.* 57, 19) und tritt infolge intermediärer Bildung von γ-Truxillsäure-anhydrid (STOE., B., *B.* 57, 16) auch bei der thermischen Zersetzung von α-Truxillsäure auf (STOBBE, ZSCHOCH, *B.* 56, 677); man erhält die freie Säure durch Erwärmen des Anhydrids mit alkoh. Kalilauge und Ansäuern mit Salzsäure (STOE., B., *B.* 57, 20; vgl. STO., ZSCH.). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 266° (Zers.) (STOE., B.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (STOE., B.). — Geht bei wiederholtem Schmelzen wieder in Peritruxillsäure-anhydrid über; bei mehrstündigem Erhitzen auf 150—170° bilden sich nur Spuren des Anhydrids (STOE., B., *B.* 57, 16, 20). Lagert sich beim Kochen mit überschüssiger 10%iger Natronlauge quantitativ in Epitruxillsäure (S. 691) um; Epitruxillsäure entsteht ferner neben Peritruxillsäure-anhydrid bei 2-stdg. Erhitzen von Peritruxillsäure mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175—180° und beim Behandeln von nicht näher beschriebenem Peritruxillsäure-dichlorid mit Aluminiumchlorid (STOE., B., *B.* 57, 16, 21). Gibt bei der Einw. von Diazomethan in Äther oder bei nicht zu langem Erwärmen mit Dimethylsulfat und Sodalösung auf dem Wasserbad Peritruxillsäure-dimethylester, beim Sättigen der alkoh. Lösung mit Chlorwasserstoff Peritruxillsäure-anhydrid (STOE., B., *B.* 57, 20).

Peritruxillsäure-monomethylester $C_{19}H_{18}O_4$ = $(C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Peritruxillsäure-anhydrid mit Methanol auf 180—200° (STOERMER, BACHÉR, *B.* 57, 20). — Krystalle (aus Methanol). F: 192°. — Gibt bei der Einw. von Diazomethan in Äther oder bei kurzem Erwärmen mit Dimethylsulfat und Sodalösung Peritruxillsäure-dimethylester; bei zu lange fortgesetztem Erwärmen bildet sich Epitruxillsäure-dimethylester.

Peritruxillsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4$ = $(C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf Peritruxillsäure oder Peritruxillsäure-monomethylester in Äther (STOERMER, BACHÉR, *B.* 57, 20). Bei nicht zu langem Erwärmen von Peritruxillsäure mit Dimethylsulfat und Sodalösung auf dem Wasserbad (ST., B.). — Krystalle (aus Methanol). F: 104—105°. — Gibt bei ca. 1-stdg. Einw. von alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur Epitruxillsäure-monomethylester, beim Verseifen mit warmer wäßriger Kalilauge Epitruxillsäure und ε-Truxillsäure.

Peritruxillsäure-monoamid(?) $C_{18}H_{17}O_3N = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben wenig Peritruxillsäure-imid bei 7-stdg. Erhitzen von Peritruxillsäure-anhydrid mit wäßr. Ammoniak auf 110° (STOERMER, BACHÉR, *B.* 57, 21). — Tafeln (aus Eisessig + Benzol), Nadeln (aus Essigester). F: 264° (Zers.).

e) *2c.4c - Diphenyl - cyclobutan - dicarbonsäure - (1c.3t), Epitruxillsäure* $C_{18}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, BACHÉR, *B.* 57, 15, 17. — *B.* Aus Peritruxillsäure (S. 690) beim Kochen mit 10%iger Natronlauge; entsteht ferner neben Peritruxillsäure-anhydrid bei ca. 2-stdg. Erhitzen von Peritruxillsäure mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175—180° und beim Behandeln von nicht näher beschriebenem Peritruxillsäure-dichlorid mit Aluminiumchlorid (ST., B., *B.* 57, 16, 21). — Krystalle (aus mäßig verd. Alkohol). F: 285—287°. Unlöslich in Äther und Benzol. — Geht bei wiederholtem Schmelzen oder beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 160° in ε-Truxillsäure (S. 689) über. Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 190—210° ε-Truxillsäure-dianilid und ein Gemisch von Monoaniliden.

CO_2H H / H / H / C_6H_5 / H / C_6H_5 CO_2H

Epitruxillsäure-monomethylester $C_{19}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Epitruxillsäure-dimethylester (STOERMER, BACHÉR, *B.* 57, 22) und auf Peritruxillsäure-dimethylester (ST., B., *B.* 57, 20) bei Zimmertemperatur. — Krystalle (aus Methanol). F: 204,5°. — Liefert beim Kochen mit wäßr. Kalilauge Epitruxillsäure und wenig ε-Truxillsäure.

Epitruxillsäure-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Veresterung von Epitruxillsäure mit Diazomethan, methylalkoholischer Salzsäure oder Dimethylsulfat in Sodalösung (STOERMER, BACHÉR, *B.* 57, 22). Bei längerem Erwärmen von Peritruxillsäure-monomethylester mit Dimethylsulfat und Sodalösung (ST., B., *B.* 57, 20). — F: 111—112°. — Gibt bei der Verseifung mit kalter alkoholischer Kalilauge Epitruxillsäure-monomethylester, mit heißer wäßriger Kalilauge Epitruxillsäure und wenig ε-Truxillsäure.

4. Dicarbonsäuren $C_{19}H_{18}O_4$.

1. *1.5-Diphenyl-penten-(1)-dicarbonsäure-(2.3), α-[β-Phenäthyl]-α'-benzyliden-bernsteinsäure* $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von [β-Phenäthyl]-bernsteinsäure-dimethylester mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natrium in Äther und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BOUGAULT, *C. r.* 181, 247; *Bl.* [4] 41, 665). Neben isomeren Verbindungen bei mehrstündigem Kochen von α-Oxy-α-benzyl-α'-[β-phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2536) mit wäßriger, wäßrig-alkoholischer oder isoamylalkoholischer Natronlauge (B., *C. r.* 184, 1257). — Krystalle (aus Benzol). F: 163° (B., *Bl.* [4] 41, 665). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser höherschmelzende inaktive α-Benzyl-α'-[β-phenäthyl]-bernsteinsäure (S. 673) (B., *C. r.* 181, 248; *Bl.* [4] 41, 666). Gibt mit Acetanhydrid bei kurzem Erhitzen auf 100° oder auf Siedetemperatur α-[β-Phenäthyl]-α'-benzyliden-bernsteinsäure-anhydrid, bei mehrstündigem Kochen und folgendem Behandeln mit Wasser α-Oxy-α-benzyl-α'-[β-phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid (B., *C. r.* 181, 248; 184, 1257; *Bl.* [4] 41, 666; vgl. CORDIER, *A. ch.* [10] 15 [1931], 279, 280, 287). Lagert sich bei mehrstündigem Kochen mit isoamylalkoholischer Natronlauge in Benzyl-β-phenäthyl-maleinsäure (s. u.) um (B., *C. r.* 184, 1256). — Das Ammoniumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Ammoniumchlorid-Lösung; das Natriumsalz ist schwer löslich in Alkohol, das Calciumsalz sehr schwer löslich in Wasser (B., *Bl.* [4] 41, 665).

2. *1.5-Diphenyl-penten-(2)-dicarbonsäure-(2.3), α-Benzyl-β-[β-phenäthyl]-äthylen-α.β-dicarbonsäure* $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) cis-Form, Benzyl-β-phenäthyl-maleinsäure, Formel I auf S. 692.. *B.* Neben α-[β-Phenäthyl]-α'-benzyliden-bernsteinsäure, Benzyl-β-phenäthyl-fumarsäure und α-Benzyl-β-[β-phenäthyliden]-bernsteinsäure beim Kochen von α-Oxy-α-benzyl-α'-[β-phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid mit Alkalien (BOUGAULT, *C. r.* 184, 1256; 185, 717; vgl. CORDIER, *C. r.* 189, 539), am besten mit isoamylalkoholischer Natronlauge (B., *C. r.* 184, 1256). Bei mehrstündigem Kochen von α-[β-Phenäthyl]-α'-benzyliden-bernsteinsäure oder α-Benzyl-α'-[β-phenäthyliden]-bernsteinsäure mit isoamylalkoholischer Natronlauge (B., *C. r.* 184, 1257). — F: 184°. In Äther schwerer löslich als α-[β-Phenäthyl]-α'-benzyliden-bernsteinsäure. — Wird durch Natriumamalgam nicht reduziert (B., *C. r.* 184, 1257). Geht bei 10-stdg. Kochen mit verd. Natronlauge in Benzyl-β-phenäthyl-fumarsäure über (B., *C. r.* 185, 718). Gibt mit Acetanhydrid bei kurzem Kochen Benzyl-β-phenäthyl-maleinsäure-anhydrid, bei längerem Kochen und folgendem Behandeln mit Wasser α-Oxy-α-benzyl-α'-[β-phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid (B., *C. r.* 184, 1257; vgl. C., *A. ch.* [10] 15 [1931], 279, 280, 287).

b) trans-Form, Benzyl-β-phenäthyl-fumarsäure, Formel II. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt; bildet sich namentlich bei langer Einw. von Alkalien auf α-Oxy-α-benzyl-α'-[β-phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid (BOUGAULT, *C. r.* 185, 717). Bei 10-stdg. Kochen von Benzyl-β-phenäthyl-maleinsäure mit verd. Natronlauge (B., *C. r.* 185, 718). — F: 194° (B.).

I. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2H \\ HO_2C\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$

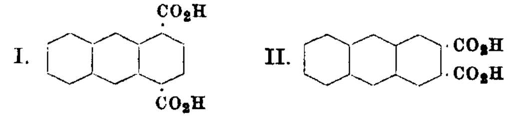
Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, unlöslich in Wasser, Chloroform und Benzol (B.). — Wird durch Natriumamalgam nicht reduziert (B). Gibt mit Acetanhydrid bei 1/2-stdg. Kochen Benzyl-β-phenäthyl-maleinsäure-anhydrid, bei 3-stdg. Kochen und folgendem Behandeln mit Wasser α-Oxy-α-benzyl-α'-[β-phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid (B.; vgl. CORDIER, *A. ch.* [10] 15 [1931], 279, 280, 287). — Calciumsalz. Leicht löslich.

3. ***1.5-Diphenyl-penten-(3)-dicarbonsäure-(2.3), α-Benzyl-α'-[β-phenäthyliden]-bernsteinsäure*** $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. CORDIER, *C. r.* 189, 539. — *B.* Neben isomeren Verbindungen (vgl. die Angaben bei Benzyl-β-phenäthyl-maleinsäure, S. 691) bei mehrstündigem Kochen von α-Oxy-α-benzyl-α'-[β-phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid mit Alkalien, am besten mit wäßr. Natronlauge (BOUGAULT, *C. r.* 184, 1257). — F: 120°; leicht löslich in Äther (B.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam höherschmelzende inaktive α-Benzyl-α'-[β-phenäthyl]-bernsteinsäure (S. 673) (B.). Geht bei längerem Kochen mit Natronlauge teilweise wieder in das α-Oxy-α-benzyl-α'-[β-phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid über; bei mehrstündigem Kochen mit isoamylalkoholischer Natronlauge erhält man Benzyl-β-phenäthyl-maleinsäure (B.). Gibt mit Acetanhydrid bei kurzem Kochen α-Benzyl-α'-[β-phenäthyliden]-bernsteinsäure-anhydrid, bei längerem Kochen und folgendem Behandeln mit Wasser α-Oxy-α-benzyl-α'-[β-phenäthyl]-bernsteinsäure-anhydrid (B.; vgl. CORDIER, *A. ch.* [10] 15 [1931], 279, 280, 287). — Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser (B., *C. r.* 184, 1257) und geht in Lösung rasch in isomere Verbindungen über (B., *C. r.* 185, 718).

10. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{10}O_4$.

1. ***Anthracen-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_{16}H_{10}O_4$, Formel I (H 959). F: 320° (Zers.) (PHILLIPS, *Am. Soc.* 46, 2536).



2. ***Anthracen-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_{16}H_{10}O_4$, Formel II (H 959). Das H 959 beschriebene Präparat von ELBS (*J. pr.* [2] 41, 30) ist wahrscheinlich nicht einheitlich gewesen (FAIRBOURNE, *Soc.* 119, 1576, 1581). — Ein aus reiner Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3) hergestelltes Präparat (Krystalle aus Alkohol) schmolz nicht bis 350° (F., *Soc.* 119, 1581).

3. ***Fluorenylidenmalonsäure, α.α-Diphenylen-äthylen-β.β-dicarbonsäure*** $C_{16}H_{10}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C:C(CO_2H)_2$.

Dinitril, α.α-Diphenylen-β.β-dicyan-äthylen $C_{16}H_8N_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C:C(CN)_2$. *B.* Aus Fluorenon und Malonitril bei Gegenwart von Ammoniak oder Diäthylamin in Alkohol (SCHENCK, FINKEN, *A.* 462, 269, 272). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 213°. Löst sich bei Siedetemperatur in 40 Tln. Eisessig und in 250 Tln. Alkohol. — Addiert kein Brom.

2. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{14}O_4$.

1. ***1.4-Diphenyl-butadien-(1.3)-dicarbonsäure-(2.3), Dibenzylidenbernsteinsäure, α.δ-Diphenyl-fulgensäure*** $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_5$ (H 959). *B.* Ausbeuten an Dibenzylidenbernsteinsäure bei der Einw. von Natriumäthylat auf Bernsteinsäurediäthylester und Benzaldehyd (H 959) unter verschiedenen Bedingungen: STOBBE, LJUNGREN, FREYBERG, *B.* 59, 270. Wird bei der Umsetzung von Phenylitaconsäure-diäthylester mit Benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung (H 960) in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten (ST., LJ., FR., *B.* 59, 271). — Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol und in geschmolzener Chloressigsäure und Trichloressigsäure: ST., DIETZEL, *B.* 55, 3578; ST., LJ., FR., *B.* 59, 269.

2. *2.3 - Diphenyl - butadien - (1.3) - dicarbonsäure - (1.4), β.β' - Diphenyl-muconsäure* $C_{18}H_{14}O_4$ = $HO_2C \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. POLICARD, *C. r.* **199** [1934], 73.

a) ***cis - cis - β.β' - Diphenyl - muconsäure*** $C_{18}H_{14}O_4$ = $C_6H_5 \cdot C$——$C \cdot C_6H_5$ / $HC \cdot CO_2H$ $HO_2C \cdot CH$ (vgl. E I 418). Nach FARMER (Priv.-Mitt.; vgl. FARMER, DUFFIN, *Soc.* **1927**, 406) ist die E I 18, 504 als 4.5-Diphenyl-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6)(?) abgehandelte Verbindung von BESCHKE (*A.* **384**, 163; **391**, 117, 128) ebenfalls als cis-cis-β.β'-Diphenyl-muconsäure zu formulieren. — *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (FARMER, DUFFIN, *Soc.* **1927**, 412). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 181° (F., D.). — Zur Überführung in höherschmelzende und niedrigerschmelzende β.β'-Diphenyl-α.α'-dihydro-muconsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (E I **9**, 418; vgl. a. E I 18, 504) vgl. F., D., *Soc.* **1927**, 407, 412.

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_4$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 418). *B.* Beim Aufbewahren von cis-trans-β.β'-Diphenyl-muconsäure-diäthylester (s. u.) an der Luft (FARMER, DUFFIN, *Soc.* **1927**, 411). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72° (F., D.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Lösung: POLICARD, *C. r.* **199** [1934], 74. — Gibt bei der Verseifung mit verd. Schwefelsäure cis-cis-β.β'-Diphenyl-muconsäure (F., D.). Liefert mit alkoh. Ammoniak kein Amid (P.).

b) ***cis-trans-β.β'-Diphenyl-muconsäure*** $C_{18}H_{14}O_4$ = $C_6H_5 \cdot C$——$C \cdot C_6H_5$ / $HC \cdot CO_2H$ $HC \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_4$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus racemischem β.β'-Dioxy-β.β'-diphenyl-adipinsäure-diäthylester durch Behandlung mit Phosphortrichlorid oder mit Phosphorpentachlorid oder -pentabromid in Benzol, besser durch 6-stdg. Kochen mit Zinkstaub und absol. Alkohol oder durch 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid (FARMER, DUFFIN, *Soc.* **1927**, 411). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 174°. Leichter löslich als der trans-trans-Diäthylester. — Wandelt sich beim Aufbewahren an der Luft rasch in den cis-cis-Diäthylester um.

c) ***trans-trans-β.β'-Diphenyl-muconsäure*** $C_{18}H_{14}O_4$ = $C_6H_5 \cdot C$——$C \cdot C_6H_5$ / $HO_2C \cdot CH$ $CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit verd. Schwefelsäure (FARMER, DUFFIN, *Soc.* **1927**, 411, 412; vgl. POLICARD, *C. r.* **199** [1934], 73). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 142°.

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_4$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht analog dem cis-trans-Diäthylester (s. o.) aus meso-β.β'-Dioxy-β.β'-diphenyl-adipinsäure-diäthylester (FARMER, DUFFIN, *Soc.* **1927**, 411). — Prismen (aus Benzol oder Alkohol). F: 136° (F., D.). Schwerer löslich als der cis-trans-Diäthylester (F., D.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Lösung: POLICARD, *C. r.* **199** [1934], 74. — Liefert bei der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und nachfolgenden Reduktion mit Natriumamalgam niedrigerschmelzende (cis)-β.β'-Diphenyl-α.α'-dihydro-muconsäure (F., D., *Soc.* **1927**, 407, 412). Gibt mit alkoh. Ammoniak das Diamid (s. u.) (P.).

Diamid $C_{18}H_{16}O_2N_2$ = $H_2N \cdot CO \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Diäthylester und alkoh. Ammoniak (POLICARD, *C. r.* **199** [1934], 74). — F: 220° (Zers.).

3. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{18}O_4$.

1.6-Diphenyl-hexadien-(2.4)-dicarbonsäure-(1.6) $C_{20}H_{18}O_4$ = $HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von 1.6-Diphenyl-hexadien-(2.4) (E II **5**, 597) mit α-Phenyl-isopropylkalium in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 29). — Nicht rein erhalten. Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unscharf bei 240—242°. — $Ag_2C_{20}H_{16}O_4$.

4. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{22}O_4$.

1.8 - Diphenyl - octadien - (1.7) - dicarbonsäure - (2.7), α.α' - Dibenzyliden-korksäure $C_{22}H_{22}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Korksäureestern mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natrium (OGATA, OKASAKI, *J. pharm. Soc. Japan* **1923**, Nr. 497; japan. Teil, S. 542; *C.* **1923** III, 1149; *Chem. Abstr.* **18** [1924], 1160). — F: 223°. — Wirkung auf den Darm: OG., OK.

5. Dicarbonsäuren $C_{23}H_{24}O_4$.

1.9-Diphenyl-nonadien-(1.8)-dicarbonsäure-(2.8), α.α'-Dibenzyliden-azelainsäure $C_{23}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot[CH_2]_5\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OGATA, OKASAKI, *J. pharm. Soc. Japan* **1923**, Nr. 497; japan. Teil, S. 542; *C.* **1923** III, 1149; *Chem. Abstr.* 18 [1924], 1160). — F: 190—191°. — Wirkung auf den Darm: OG., OK.

11. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{12}O_4$.

1. *2-[2-Carboxy-phenyl]-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-[1-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure, Chrysodiphensäure* $C_{18}H_{12}O_4$, Formel I.

2-[1-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure-methylester $C_{19}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_{10}H_6\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 962).

H 962, Z. 10 v. u. statt „142°" lies „124°".

2. *1-[2-Carboxy-phenyl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 4-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(2), 2-[3-Carboxy-naphthyl-(1)]-benzoesäure* $C_{18}H_{12}O_4$, Formel II.

x-Brom-1-[2-carboxy-phenyl]-naphthalin-carbonsäure-(3) $C_{18}H_{11}O_4Br = HO_2C\cdot C_6H_3Br\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_{10}H_5Br\cdot CO_2H$ (E I 419). Vgl. dazu GEORGEACOPOL, *Bulet.* 28, 15; *C.* **1926** II, 892.

I. (Naphthalin mit CO_2H und $\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$) II. (Naphthalin mit $C_6H_4\cdot CO_2H$ und $\cdot CO_2H$) III. (Naphthalin mit $\cdot CO_2H$ und $\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$)

3. *3-[2-Carboxy-phenyl]-naphthalin-carbonsäure-(2), 3-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(2), 2-[3-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure* $C_{18}H_{12}O_4$, Formel III. *B.* Durch Oxydation von 1.2-Benzo-anthrachinon-(3.4) mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig bei 90° (FIESER, DIETZ, *Am. Soc.* 51, 3148). — Bräunlich, mikrokrystallinisch (aus verd. Methanol). F: 252° (korr.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Umwandlung in 2.3-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(5) oder 1.2-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 1303) mit dunkelgrüner Farbe.

2. Dicarbonsäuren $C_{19}H_{14}O_4$.

4-Benzyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Benzyl-naphthalsäure $C_{19}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Benzoyl-naphthalsäure oder deren Anhydrid mit Zinkstaub in alkoh. Kalilauge (LORRIMAN, *Am. Soc.* 47, 215) oder in schwach siedender 2 n-Natronlauge unter Zusatz von ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung (DZIEWONSKI, RYCHLIK, *B.* 58, 2245). Vgl. a. Bildung des Anhydrids, H 17, 542. — Krystalle (aus Alkohol). F: 162° (L.). — Gibt bei der Destillation mit überschüssigem Bariumhydroxyd unter 40—50 mm Druck 1-Benzyl-naphthalin (L.).

(Formel: Naphthalin mit HO_2C, CO_2H und $CH_2\cdot C_6H_5$)

Dimethylester $C_{21}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{10}H_5(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus [4-Benzyl-naphthalsäure]-anhydrid und Dimethylsulfat in Sodalösung (DZIEWONSKI, LEONHARD, *Bl. Acad. polon.* [A] 1928, 104; *C.* **1929** I, 1338). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°.

3. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{16}O_4$.

1. *1.4-Diphenyl-cyclohexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4)* $C_{20}H_{16}O_4 = \frac{C_6H_5}{HO_2C}>C<\frac{CH:CH}{CH:CH}>C<\frac{C_6H_5}{CO_2H}$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf das Natrium-Addukt des Terphenyls in Äther oder Dioxan (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 86, 95). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Sintert von 240° an; F: ca. 264° (Zers.). — Natriumsalz. Pulver.

2. *1-[α-Carboxy-benzhydryl]-cyclopentadien-(2.4)-carbonsäure-(1), [1-Carboxy-Δ$^{2.4}$-cyclopentadienyl]-diphenyl-essigsäure* $C_{20}H_{16}O_4 = \frac{HC:CH}{HC:CH}>C(CO_2H)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf ω.ω-Diphenyl-fulven (E II 5, 612) in Äther und Behandlung des Reaktionsgemisches mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* 463, 59). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 173—175° (Zers.).

4. Dicarbonsäuren $C_{21}H_{18}O_4$.

1. ***1-Phenyl-3-α-naphthyl-propan-dicarbonsäure-(2.2), Benzyl-[α-naphthylmethyl]-malonsäure, α-Benzyl-β-[α-naphthyl]-isobernsteinsäure*** $C_{21}H_{18}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Diäthylester $C_{25}H_{26}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Natriumbenzylmalonester mit 1-Brommethyl-naphthalin (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 300). — Zähes Öl. $Kp_{0,5}$: 225—230°. — Gibt beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen im Vakuum β-Phenyl-β'-[α-naphthyl]-isobuttersäure.

2. ***1-Phenyl-3-β-naphthyl-propan-dicarbonsäure-(2.2), Benzyl-[β-naphthylmethyl]-malonsäure, α-Benzyl-β-[β-naphthyl]-isobernsteinsäure*** $C_{21}H_{18}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 299). — Schmilzt bei 111—113° unter Zerfall in β-Phenyl-β'-[β-naphthyl]-isobuttersäure und Kohlendioxyd.

Diäthylester $C_{25}H_{26}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Natriumbenzylmalonester mit 2-Brommethyl-naphthalin (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* **468**, 299). — Zähes gelbes Öl. $Kp_{0,3}$: 225—230°.

5. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{20}O_4$.

1. ***4-Phenyl-3-benzyliden-heptadien-(1.6)-dicarbonsäure-(1.7) (?)*** $C_{22}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot CH:CH \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$(?) (E I 420; vgl. H 965). Verharzt bei langer Einw. von ultraviolettem Licht und beim Erhitzen auf 200—250° unter 14 mm Druck (STOBBE, HENSEL, SIMON, *J. pr.* [2] **110**, 147, 148). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in 50%iger Essigsäure Benzoesäure (ST., H., S., *J. pr.* [2] **110**, 145); zur Oxydation mit Permanganat (E I 420) vgl. ST., H., S. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in neutraler wäßriger Lösung 4-Phenyl-3-benzyl-heptan-dicarbonsäure-(1.7)(?); andere Reduktionsmittel bewirken keine Veränderung oder Bildung undefinierter Produkte (ST., H., S., *J. pr.* [2] **110**, 146, 147). Bei der Einw. von Brom in Wasser, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform entstehen amorphe Produkte (ST., H., S., *J. pr.* [2] **110**, 146).

2. ***2(oder 3)-Phenyl-4-styryl-cyclobutan-carbonsäure-(1)-[β-acrylsäure]-(3 oder 2), dimere Cinnamylidenessigsäure*** $C_{22}H_{20}O_4$ =

$C_6H_5 \cdot HC$—$CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ / $HO_2C \cdot HC$—$CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot HC$—$CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ / $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC$—$CH \cdot CO_2H$ (E I 420). Zur Bildung durch Einw. von Sonnenlicht auf Cinnamylidenessigsäure vgl. STOBBE, HENSEL, SIMON, *J. pr.* [2] **110**, 145. — Bleibt bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht nahezu unverändert. Beim Erhitzen auf 200—250° unter 14 mm Druck entstehen Cinnamylidenessigsäure und harzige Produkte.

12. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{14}O_4$.

8-[β-Cyan-styryl]-naphthoesäure-(1), α-Phenyl-β-[8-carboxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure-nitril $C_{20}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzylcyanid und Naphthalaldehydsäure in alkal. Lösung (KALLE & Co., D.R.P. 384982; *C.* 1924 I, 1111; *Frdl.* **14**, 486). — Nadeln (aus Eisessig). F: 162—165°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzin und Benzol, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien. — Geht bei der Einw. von starker Schwefelsäure in 2-Phenyl-perinaphthindenon-(1) $C_{10}H_6<^{CO}_{CH}>C \cdot C_6H_5$ (E II 7, 491) über. Gibt beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 150—240° und nachfolgenden Behandeln mit Luft einen blauen Küpenfarbstoff.

[Formel: $C_6H_5 \cdot C(CN):CH$ CO_2H am Naphthalinring]

2. Dicarbonsäuren $C_{21}H_{16}O_4$.

Triphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2') $C_{21}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2'-Methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) mit Permanganat in heißer verdünnter Natronlauge (WEISS, REICHEL, *M.* **53/54**, 188, 193). — Essigsäurehaltige Krystalle (aus Eisessig). F: 214—215° (nach Trocknen im Vakuum bei 100°). — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70—90° erhält man aus essigsäurefreier Substanz 10-Oxy-4(CO).10-benzoylen-anthron-(9) (E II 8, 427), bei Anwendung von essigsäurehaltiger Substanz dessen

Acetylderivat. 10-Oxy-4(CO).10-benzoylen-anthron-(9) bildet sich aus essigsäurefreier Triphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2′) auch beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Aluminiumpulver auf 50—60° und beim Kochen mit Thionylchlorid und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Beim Behandeln mit Diazomethan entsteht ein zähflüssiger Ester.

3. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{18}O_4$.

1. ***Triphenylmethyl-malonsäure*** $C_{22}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_3C\cdot CH(CO_2H)_2$.

Triphenylmethyl-cyanessigsäure, Tritylcyanessigsäure, β.β.β-Triphenyl-α-cyan-propionsäure $C_{22}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_3C\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der H 966 als Triphenylmethyl-cyanessigsäure A bezeichneten Verbindung zu; die als Triphenylmethyl-cyanessigsäure B bezeichnete Substanz ist als N-Triphenylmethyl-malonamidsäure (Syst. Nr. 1738) erkannt worden; das beim Schmelzen von „Triphenylmethyl-cyanessigsäure B" entstehende Produkt ist N-Triphenylmethyl-acetamid (FOSSE, *Bl.* [4] **49** [1931], 162, 165, 169).

Triphenylmethyl-cyanessigsäureäthylester(?) $C_{24}H_{21}O_2N = (C_6H_5)_3C\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$(?). *B.* In sehr geringer Menge durch Einw. von Triphenylbrommethan auf Natrium-cyanessigester in Alkohol oder Äther (HELLERMAN, *Am. Soc.* **49**, 1737). — Gelbe Nadeln. F: 215° bis 216°. — Wird durch siedende 50%ige Schwefelsäure nicht verändert.

2. ***1.2-Bis-[2-carboxy-benzyl]-benzol, ω.ω′-o-Phenylen-di-o-toluylsäure*** $C_{22}H_{18}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 3.3′-o-Phenylen-di-phthalid (Syst. Nr. 2772) mit Natrium und siedendem Alkohol (WEISS, KRATZ, *M.* **50**, 435). — Krystalle (aus Eisessig). F: 235—237°.

13. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{14}O_4$.

1. ***Dinaphthyl-(1.1′)-dicarbonsäure-(2.2′)*** $C_{22}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

a) Inaktive Form, dl-Dinaphthyl-(1.1′)-dicarbonsäure-(2.2′) (E I 421). *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-naphthoesäure-(2)-methylester mit Kupferpulver und etwas Jod auf 290° und Verseifen des entstandenen Dimethylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (KUHN, ALBRECHT, *A.* **465**, 284). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 268,5—270° (korr.) (K., A.). — Läßt sich mit Hilfe von Chinin in die opt.-akt. Komponenten spalten (K., A.). Liefert beim Behandeln mit Paraformaldehyd in 96%iger Schwefelsäure bei 20—25° einen scharlachroten Küpenfarbstoff, der durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in einen violettbraunen Küpenfarbstoff umgewandelt werden kann (I. G. Farbenind., D.R.P. 491426; *Frdl.* **16**, 1425).

b) Linksdrehende Form, l-Dinaphthyl-(1.1′)-dicarbonsäure-(2.2′). *B.* Durch Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Chinin in Alkohol bzw. Alkohol + Äther; das Chininsalz der linksdrehenden Form fällt zuerst aus, das der rechtsdrehenden Form bleibt in den Mutterlaugen (KUHN, ALBRECHT, *A.* **465**, 285). — Mikrokrystallinisch. Sintert von 135° an, schmilzt bei 177° (unkorr.) unter Gelbfärbung. $[\alpha]_D^{22}$: —101,6° (0,1n-Natronlauge; c = 0,65, berechnet auf freie Säure); $[\alpha]_D^{25}$: —28,4° (Acetanhydrid; c = 1). — Wird bei mehrstündigem Erhitzen mit 0,1n-Natronlauge auf 100° oder mit Acetanhydrid auf 138° nicht racemisiert. — Chininsalz. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 197,5—198° (unkorr.). $[\alpha]_D^{24}$: +301,6° (Chloroform; c = 1,3).

c) Rechtsdrehende Form, d-Dinaphthyl-(1.1′)-dicarbonsäure-(2.2′). *B.* s. im vorangehenden Abschnitt (KUHN, ALBRECHT, *A.* **465**, 287). — Nicht rein erhalten. $[\alpha]_D^{22}$: +46° (0,1n-Natronlauge; c = 0,7, berechnet auf freie Säure). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° Anthanthron. — Chininsalz. Sintert von 167° an, schmilzt unscharf gegen 230° unter Dunkelrotfärbung und schwacher Zersetzung. $[\alpha]_D^{22,5}$: +15,4° (Chloroform; c=1).

2. ***Dinaphthyl-(1.1′)-dicarbonsäure-(8.8′)*** $C_{22}H_{14}O_4$, Formel I (X = H). *B.* Durch Eintragen von diazotierter 8-Amino-naphthoesäure-(1) in ammoniakalische Kupfer(I)-oxyd-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder in schwefelsaure Kupfer(I)-chlorid-Lösung bei 70—80° (CASSELLA & Co., D.R.P. 445390; *C.* **1927** II, 742; *Frdl.* **15**, 300). — Schmilzt nicht bis 300° (C. & Co.). Schwer löslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln (C. & Co.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60° Anthanthron (I. G. Farbenind., D.R.P. 495367; *Frdl.* **16**, 1414); bei Anwendung von ca. 88%iger Schwefelsäure oder bei ca. 2-stdg. Kochen mit Zinkchlorid in Eisessig bildet sich [Benzo-1′.2′:7.8-benzanthron]-carbonsäure-(3′)

(Syst. Nr. 1306) (C. & Co., D.R.P. 452063; *Frdl.* 15, 719). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei —20° entsteht ein bei 265° schmelzendes Nitroderivat (C. & Co., D.R.P. 452063).

x-Brom-dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8') $C_{22}H_{13}O_4Br = HO_2C \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_5Br \cdot CO_2H$. *B.* Durch Bromieren von Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8') in Eisessig (CASSELLA & Co., D.R.P. 452063; *Frdl.* 15, 719). — Gelbe Krystalle (aus Trichlorbenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Löst sich in 80%iger Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Gibt beim Behandeln mit ca. 88%iger Schwefelsäure unterhalb 60° x-Brom-[benzo-1'.2':7.8-benzanthron]-carbonsäure-(3') (Syst. Nr. 1306).

4.4'-Dibrom-dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8') $C_{22}H_{12}O_4Br_2$, Formel I (X = Br). *B.* Beim Eintragen von diazotierter 5-Brom-8-amino-naphthoesäure-(1) in ammoniakalische Kupfer(I)-oxyd-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (CASSELLA & Co., D.R.P. 445390; *C.* **1927** II, 742; *Frdl.* 15, 302). — Schmilzt (nach Reinigung durch Lösen in heißem Alkohol und Fällen mit Wasser) oberhalb 300° (C. & Co.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 4.10-Dibrom-anthanthron (E II 7, 784) (I. G. Farbenind., D.R.P. 485961; *Frdl.* 16, 1422; CORBELLINI, BARBARO, *Giorn. Chim. ind. appl.* 15, 335; *C.* **1933** II, 2819).

x-Dibrom-dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8') $C_{22}H_{12}O_4Br_2 = C_{20}H_{10}Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8') in kaltem Eisessig (CASSELLA & Co., D.R.P. 452063; *Frdl.* 15, 719). — Orangefarben. Schmilzt oberhalb 300°. Löst sich in 80%iger Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. — Gibt beim Behandeln mit 88%iger Schwefelsäure unterhalb 60° x-Dibrom-[benzo-1'.2':7.8-benzanthron]-carbonsäure-(3') (Syst. Nr. 1306).

3. ***Dinaphthyl-(2.2')-dicarbonsäure-(3.3')*** $C_{22}H_{14}O_4$, Formel II (X = H). *B.* Beim Eintragen von diazotierter 3-Amino-naphthoesäure-(2) in ammoniakalische Kupfer(I)-oxyd-Lösung (CASSELLA & Co., D.R.P. 445390; *C.* **1927** II, 742; *Frdl.* 15, 300). — F: 290—292°. In organischen Lösungsmitteln leichter löslich als Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8').

Diäthylester $C_{26}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von diazotiertem 3-Amino-naphthoesäure-(2)-äthylester in eine ammoniakalische Lösung von Kupfer(II)-sulfat und Eisen(II)-sulfat bei gewöhnlicher Temperatur (CASSELLA & Co., D.R.P. 445390; *C.* 1927 II, 742; *Frdl.* 15, 300). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 171°.

1.1'-Dichlor-dinaphthyl-(2.2')-dicarbonsäure-(3.3') $C_{22}H_{12}O_4Cl_2$, Formel II (X = Cl). *B.* Durch Eintragen von diazotierter 4-Chlor-3-amino-naphthoesäure-(2) in ammoniakalische Kupfer(I)-oxyd-Lösung (CASSELLA & Co., D.R.P. 445390; *C.* **1927** II, 742; *Frdl.* 15, 300). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198°.

2. Dicarbonsäuren $C_{24}H_{18}O_4$.

1. ***1.1.4-Triphenyl-butadien-(1.3)-dicarbonsäure-(2.3), Diphenylmethylenbenzyliden-bernsteinsäure, Triphenylfulgensäure*** $C_{24}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5$ (H 968). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Chloroform und in geschmolzener Chloressigsäure und Dichloressigsäure: STOBBE, DIETZEL, *B.* 55, 3578.

2. ***3-[α-Carboxy-benzhydryl]-inden-carbonsäure-(3), 3-[Diphenyl-carboxy-methyl]-inden-carbonsäure-(3)*** $C_{24}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natriumpulver auf 3-Diphenylmethylen-inden in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 62). — Krystalle (aus Chloroform). F: 177° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Methanol und Benzol.

3. ***1.2-Di-β-naphthyl-äthan-dicarbonsäure-(1.2), α.α'-Di-β-naphthyl-bernsteinsäure*** $C_{24}H_{18}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot C_{10}H_7$.

Dinitril, 1.2-Di-β-naphthyl-1.2-dicyan-äthan $C_{24}H_{16}N_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Einw. von Jod auf das Kaliumsalz des Oxymethylen-β-naphthyl-acetonitrils in Methanol (WISLICENUS, RIETHMÜLLER, *A.* **436**, 86). — Prismen (aus Eisessig). F: 246—249°.

3. Dicarbonsäuren $C_{25}H_{20}O_4$.

1-α-Naphthyl-3-β-naphthyl-propan-dicarbonsäure-(2.2), [α-Naphthyl-methyl]-[β-naphthylmethyl]-malonsäure $C_{25}H_{20}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$.

Diäthylester $C_{29}H_{28}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus der Natriumverbindung des β-[α-Naphthyl]-isobernsteinsäure-diäthylesters und β-Naphthylmethylbromid (v. BRAUN, MANZ, REINSCH, *A.* 468, 302). — Zähes gelbes Öl. $Kp_{0,5}$: 255—260°. — Geht bei der Verseifung und Destillation der entstandenen öligen Säure im Hochvakuum in [α-Naphthyl-methyl]-[β-naphthyl-methyl]-essigsäure über.

14. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{12}O_4$.

Perylen-dicarbonsäure-(3.9) $C_{22}H_{12}O_4$, Formel I. *B.* Durch Erhitzen von 3.9-Dicyan-perylen mit alkoholischer oder methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 200° bis 210° (PONGRATZ, *M.* 48, 587, 641). — Orangefarbene mikroskopische Nadeln (aus viel Nitrobenzol). Sintert bei ca. 360° unter Dunkelfärbung. Schwer löslich in siedendem Nitrobenzol, siedendem Anilin (mit gelber Farbe) und in heißem Chinolin (mit gelbbrauner Farbe und dunkelgrüner Fluorescenz), sehr schwer löslich oder unlöslich in siedendem Xylol und in kalten organischen Lösungsmitteln. Löst sich in verd. Alkalilaugen mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und orangeroter Fluorescenz; beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad erhält man das Anhydrid der Perylen-dicarbonsäure-(3.9)-sulfonsäure-(4) (Formel II; Syst. Nr. 2895) (P., *M.* 48, 640, 642).

I. $HO_2C \cdot$ [Perylen] $\cdot CO_2H$ II. $O\langle^{SO_2}_{CO}\rangle$[Perylen]$\cdot CO_2H$

Eine Verbindung, in der Perylen-dicarbonsäure-(3.9) (s. o.) oder Perylen-dicarbonsäure-(3.10) (E I 422) vorliegt, entsteht aus Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10) beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit 12%iger Kalilauge auf 200—210° oder mit Wasser auf 250°, sowie wahrscheinlich beim Erhitzen von Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)-monoimid (Syst. Nr. 3369) mit 2%iger Kalilauge auf 250° (I. G. Farbenind., D.R.P. 486491; *Frdl.* 16, 1395). — Braunrotes Pulver. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und roter Fluorescenz. — Liefert beim Erhitzen mit 15%igem Ammoniak auf 250—260° im Autoklaven Perylen. — Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

Perylen-dicarbonsäure-(3.9)-diäthylester $C_{26}H_{20}O_4 = C_{20}H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen des Silbersalzes der Perylen-dicarbonsäure-(3.9) mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (PONGRATZ, *M.* 48, 588). — Goldgelbe Blättchen (aus Xylol). F: 264—265° (P.). Ziemlich schwer löslich in heißem Xylol, Toluol und Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, leicht in siedendem Nitrobenzol und Anilin (P.). Absorptionsspektrum einer Lösung in Benzol: DADIEU, *Ph. Ch.* 135, 352, 354. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe und Fluorescenz (P.).

Perylen-dicarbonsäure-(3.9)-dichlorid $C_{22}H_{10}O_2Cl_2 = C_{20}H_{10}(COCl)_2$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von Perylen-dicarbonsäure-(3.9) mit PCl_5 in Nitrobenzol auf 150° oder mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (PONGRATZ, *M.* 52, 9). — Dunkelrote Nadeln (aus Nitrobenzol unter Zusatz von PCl_5 oder aus Benzoylchlorid). Löslich in Benzol, Toluol und Xylol mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz, in Nitrobenzol mit orangeroter Farbe und olivgrüner Fluorescenz.

Perylen-dicarbonsäure-(3.9)-dinitril, 3.9-Dicyan-perylen $C_{22}H_{10}N_2 = C_{20}H_{10}(CN)_2$. *B.* Durch Kochen von 3.9-Dibrom-perylen mit Kupfer(I)-cyanid in Benzol oder durch Erhitzen von 3.9-Dichlor-perylen mit Kupfer(I)-cyanid auf 300° (PONGRATZ, *M.* 48, 586, 587). — Braunrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Färbt sich beim Erhitzen dunkler; schmilzt nicht bis 360° (P.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 3156,0 kcal/Mol (P., GRIENGL, *M.* 53/54, 261). Schwer löslich in Xylol, Eisessig und Alkohol mit grüner Fluorescenz, löslich in Nitrobenzol mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe und schwacher braunroter Fluorescenz (P., *M.* 48, 587). Absorptionsspektrum in Benzol: DADIEU, *Ph. Ch.* 135, 350; ZINKE, Mitarb., *M.* 50, 83. — Liefert bei mehrstündigem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad das Imid der Perylen-dicarbonsäure-(3.9)-sulfonsäure-(4) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4330) (P., *M.* 48, 641; vgl. Z., Mitarb., *M.* 50, 81 Anm. 7).

$HN\langle^{SO_2}_{CO}\rangle$[Perylen]$\cdot CO_2H$

2. Dicarbonsäuren $C_{24}H_{16}O_4$.

α.β-Di-β-naphthyl-α.β-dicyan-äthylen $C_{24}H_{14}N_2 = C_{10}H_7 \cdot C(CN) : C(CN) \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Einw. von je 2 Mol äther. Jodlösung und Natriummethylat-Lösung auf β-Naphthylacetonitril in eiskaltem Methanol (WISLICENUS, RIETHMÜLLER, *A.* **436**, 87). Bei der Einw. von Jod auf Oxymethylen-β-naphthyl-acetonitril in warmer wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (W., R.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 204°. Schwer löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, leicht in Chloroform und Benzol.

15. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{26}H_{18}O_4$.

1. ***Quaterphenyl-dicarbonsäure-(4.4‴), Benzerythrendicarbonsäure*** $C_{26}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

Tetranitro-benzerythren-dicarbonsäure-dinitril, Tetranitro-dicyan-benzerythren $C_{26}H_{12}O_8N_6 = NC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ (E I 423). Ist als nicht rein erhaltenes 3.3′-Dinitro-4.4′-dicyan-diphenyl $C_{14}H_6O_4N_4$ erkannt worden (HODGSON, HOLT, *Soc.* **1934**, 1431).

2. ***Diacenaphthenyl-(5.5′)-dicarbonsäure-(6.6′)*** $C_{26}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen einer Diazolösung aus 6-Amino-acenaphthen-carbonsäure-(5) in ammoniakalische Kupfer(I)-oxyd-Lösung (I. G. Farbenind., D.R.P. 485787; *Frdl.* **16**, 1416). — Braunes Pulver. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 3.4;9.10-Diäthylen-anthanthron (E II 7, 795).

2. Dicarbonsäuren $C_{28}H_{22}O_4$.

Tetraphenylbernsteinsäure-dinitril, 1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-dicyan-äthan $C_{28}H_{20}N_2 = NC \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CN$ (H 970; E I 423). *B.* Als Hauptprodukt bei der Hydrierung von β.β-Dinitro-α.α-diphenyl-äthylen bei Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol oder Äther (KOHLER, DRAKE, *Am. Soc.* **45**, 1282, 1288). — F: 215° (K., D.). Färbt sich bei etwa 3000 kg/cm² Druck gelb (LÖWENBEIN, SCHMIDT, *B.* **60**, 1856). Auch beim Erhitzen auf 150° tritt merkliche Färbung auf; die Lösung in Naphthalin färbt sich bei ca. 150° intensiv rosa und wird beim Abkühlen wieder farblos (BLICKE, *Am. Soc.* **47**, 1477; vgl. L., *B.* **58**, 606).

3. Dicarbonsäuren $C_{30}H_{26}O_4$.

1.1.4.4-Tetraphenyl-butan-dicarbonsäure-(1.4), α.α.α′.α′-Tetraphenyl-adipinsäure $C_{30}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ (E I 423). *B.* Neben überwiegenden Mengen γ-Methyl-α.α.γ-triphenyl-n-valeriansäure bei aufeinanderfolgender Einw. von α-Phenyl-isopropylkalium und Kohlendioxyd auf α.α-Diphenyl-äthylen in Äther (ZIEGLER, BÄHR, *B.* **61**, 261). Eine weitere Bildung s. im folgenden Artikel. — F: 290° (Zers.) (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 14). Sehr schwer löslich in Methanol (Z., BÄHR).

1.1.4.4-Tetraphenyl-butan-bis-thiocarbonsäure-(1.4)-bis-äthylamid $C_{34}H_{36}N_2S_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylsenföl auf 1.4-Dinatrium-1.1.4.4-tetraphenyl-butan in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 13). — Rhomboeder (aus Cumol). F: 223°. Schwer löslich in Xylol, leichter in heißem Pyridin. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 160° α.α.α′.α′-Tetraphenyl-adipinsäure.

16. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{28}H_{20}O_4$.

1. ***9.10-Diphenyl-dihydroanthracen-dicarbonsäure-(9.10)*** $C_{28}H_{20}O_4 = \frac{C_6H_5}{HO_2C}{>}C{<}\frac{C_6H_4}{C_6H_4}{>}C{<}\frac{C_6H_5}{CO_2H}$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf das Natrium-addukt des 9.10-Diphenyl-anthracens oder auf die entsprechende Lithium-Verbindung in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 148, 156—158, 178, 179). — Krystalle (aus Eisessig). F: 299° (Zers.), 282° (Zers.) bzw. 277° (Zers.) [1]).

---

[1]) Zur Deutung der verschieden schmelzenden Formen als Stereoisomere vgl. a. CAMPBELL, Mitarb., *Soc.* **1938**, 404.

9.10-Diphenyl-dihydroanthracen-dicarbonsäure-(9.10)-dimethylester $C_{30}H_{24}O_4$ = $(C_6H_5)_2C_{14}H_8(CO_2\cdot CH_3)_2$. Blättchen oder Tafeln (aus Benzin oder Propylalkohol), benzolhaltige (?) Krystalle (aus Benzol). F: 201—202°; die aus Benzol erhaltenen Krystalle sintern etwas bei 96° und verändern sich bis zum Schmelzpunkt nicht weiter (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **468**, 157, 158).

2. ***Diphenyl-diphenylen-bernsteinsäure*** $C_{28}H_{20}O_4$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C(CO_2H)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$ (H 970).

H 970, Z. 8 v. u. statt „bei gewöhnlicher Temperatur" lies „in der Wärme".

2. Dicarbonsäuren $C_{30}H_{24}O_4$.

1.1.4.4 - Tetraphenyl - buten - (2) - dicarbonsäure - (1.4) $C_{30}H_{24}O_4$ = $HO_2C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf 1.4-Dinatrium-1.1.4.4-tetraphenyl-buten-(2) (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **468**, 102, 105) und auf 1.4-Dikalium-1.1.4.4-tetraphenyl-buten-(2) (WITTIG, v. LUPIN, *B.* **61**, 1632) in Äther. — Tafeln (aus Anisol oder Eisessig). F: 262° (unter schwacher Zersetzung) (SCH., B.), 260—261° (W., v. L.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Dioxan, unlöslich in Essigester, Benzin, Benzol, Xylol, Chloroform und Äthylenbromid (SCH., B.).

Dimethylester $C_{32}H_{28}O_4$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzin). F: 148—148,5° (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **468**, 102).

17. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{28}H_{18}O_4$.

Difluorenyl-(9.9')-dicarbonsäure-(9.9'), α.α; α'.α'-***Bis-diphenylen-bernsteinsäure*** $C_{28}H_{18}O_4$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C(CO_2H)\cdot(HO_2C)C<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Bei aufeinanderfolgender Einw. von Natrium oder Lithium und Kohlendioxyd auf Difluorenyliden (E II 5, 699) in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **468**, 63). — Krystalle (aus Eisessig + Benzol). F: 240° (unter Zersetzung und Rotfärbung). — Gibt beim Behandeln mit Diazomethan in Äther den Dimethylester (s. u.), bei 8-tägigem Aufbewahren mit methylalkoholischer Schwefelsäure Fluoren-carbonsäure-(9)-methylester (SCH., B., *A.* **468**, 195, 196).

Dimethylester $C_{30}H_{22}O_4$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot C_{13}H_8\cdot C_{13}H_8\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 424). *B.* Aus Difluorenyl-(9.9')-dicarbonsäure-(9.9') und Diazomethan in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **468**, 195). — Krystalle (aus Propylalkohol). F: 234°. Die Lösung in siedendem Naphthalin ist rotviolett und wird beim Abkühlen wieder farblos. — Wird bei 1-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phenol nur teilweise verseift.

Verbindung $C_{56}H_{40}O_4N_8$ = $[H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot C_{13}H_8\cdot C_{13}H_8\cdot CO\cdot NH—]_2$ (?). *B.* Beim Erwärmen von 9.9'-Bis-[5-phenyl-1.3.4-oxdiazolyl-(2)]-difluorenyl-(9.9') (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4707) mit alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ASPELUND, *Acta Acad. Abo.* **5**, Nr. 1, S. 71; *C.* **1929** I, 2415). — Krystalle (aus Eisessig + Äther). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° Hydrazin und eine nicht rein erhaltene Säure.

[Formel: C · O · C · C_6H_5, N — N,]$_2$]

2. Dicarbonsäuren $C_{30}H_{22}O_4$.

1. ***9.10.9'.10'-Tetrahydro-dianthryl-(9.9')-dicarbonsäure-(10.10')*** $C_{30}H_{22}O_4$ = $HO_2C\cdot HC<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH\cdot HC<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2H$. *B.* Neben Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9) durch Umsetzung von 10 g Anthracen mit Natrium in 750 cm³ Äther, Schütteln des 9.10-Dinatrium-dihydroanthracen enthaltenden Reaktionsgemisches mit einer Suspension von 10 g Anthracen in Benzol und nachfolgende Behandlung mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **468**, 145). — Mikroskopische Prismen (aus Dioxan + Wasser). Schmilzt nicht bis 370°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Dimethylester $C_{32}H_{26}O_4$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot C_{14}H_{10}\cdot C_{14}H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. ist in schmelzendem Campher bestimmt. — *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **468**, 145). — Krystalle (aus Isoamylalkohol + Propylalkohol). F: 267°.

2. *9.10.9'.10'-Tetrahydro-diphenanthryl-(9.9')-dicarbonsäure-(10.10')* $C_{30}H_{22}O_4$, s. nebenstehende Formel. Eine von SCHLENK, BERGMANN (*A.* **463**, 88; vgl. a. ZIEGLER, BÄHR, *B.* **61**, 261) so formulierte Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] von JEANES, ADAMS (*Am. Soc.* **59** [1937], 2609) als Fluoren-carbonsäure-(9) (S. 481) erkannt worden.

3. **Dicarbonsäuren** $C_{32}H_{26}O_4$.

1.1-Diphenyl-2.2-distyryl-äthan-dicarbonsäure-(1.2), α.α-Diphenyl-α'.α'-distyryl-bernsteinsäure $C_{32}H_{26}O_4$ = $(C_6H_5\cdot CH:CH)_2C(CO_2H)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf das Natrium-addukt des 1.5-Diphenyl-3-diphenylmethylen-pentadiens-(1.4) in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 68). — Krystallpulver. F: 215° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich leicht beim Erwärmen.

18. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-40}O_4$.

1.2.4.5-Tetraphenyl-cyclohexadien-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2) $C_{32}H_{24}O_4$ = $C_6H_5\cdot C:CH\cdot C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ / $C_6H_5\cdot C:CH\cdot C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Ringschluss zwischen den beiden $C_6H_5\cdot C$). *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf das Natrium-addukt des 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzols in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 97). — Krystalle (aus Methanol). F: 230° (Zers.). — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes regeneriert leicht 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol.

19. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-42}O_4$.

1. **Dicarbonsäuren** $C_{30}H_{18}O_4$.

Dianthranyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2'), 1.1'-Bianthryl-2.2'-dicarbonsäure $C_{30}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Dianthrachinonyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2') mit Zinkstaub und 24%igem Ammoniak in Stickstoffatmosphäre (SCHOLL, TÄNZER, *A.* **433**, 175). — Hell grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig) oder Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 298° (unter geringer Zersetzung) bei raschem Erhitzen. Unlöslich in Benzol und Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbstichig grüner, beim Aufbewahren in Grauschwarz, beim Erwärmen in Dunkelviolett übergehender Farbe. — Geht beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 180—190°, in geringerem Umfang auch bei langsamem Erhitzen auf 275° oder beim Schmelzen mit Zinkchlorid bei 180° bis 210°, in amphi-Isopyranthron (E II 7, 806) über. Wird durch konz. Schwefelsäure leicht sulfuriert.

Diäthylester $C_{34}H_{26}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_{14}H_8\cdot C_{14}H_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Dichlorid und siedendem absolutem Alkohol (SCHOLL, TÄNZER, *A.* **433**, 176). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 187°; F: 201—203° (unkorr.; Zers.).

Dichlorid $C_{30}H_{16}O_2Cl_2 = [-C_{14}H_8\cdot COCl]_2$. *B.* Durch Erwärmen der Säure mit Thionylchlorid oder mit PCl_5 in Benzol oder Nitrobenzol (SCHOLL, TÄNZER, *A.* **433**, 176, 177). — Braungelbe Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich von 215° an unter Gasentwicklung. — Gibt beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol amphi-Isopyranthron.

Diamid $C_{30}H_{20}O_2N_2 = [-C_{14}H_8\cdot CO\cdot NH_2]_2$. *B.* Aus dem Dichlorid und Ammoniak in Benzol + Alkohol (SCHOLL, TÄNZER, *A.* **433**, 176). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig).

2. **Dicarbonsäuren** $C_{36}H_{30}O_4$.

1.9-Diphenyl-5-[diphenyl-carboxy-methyl]-nonatetraen-(1.3.6.8)-carbonsäure-(5), α.α-Diphenyl-α'.α'-bis-[δ-phenyl-α.γ-butadienyl]-bernsteinsäure $C_{36}H_{30}O_4 = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH)_2C(CO_2H)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf 1.9-Diphenyl-5-diphenylmethylen-nonatetraen-(1.3.6.8) in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 69). — Gelbliches Pulver (aus Methanol). F: 127° (unter teilweiser Zersetzung).

20. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-50}O_4$.

4.4'-Bis-[α-chlor-benzhydryl]-dibenzylmalonsäure-diäthylester $C_{47}H_{42}O_4Cl_2$ = $[(C_6H_5)_2CCl\cdot C_6H_4\cdot CH_2]_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit etwas Acetylchlorid versetzte Lösung von 4.4'-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-dibenzylmalonsäure-diäthylester (WITTIG, LEO, *B.* **62**, 1409). — Amorph. — Geht an feuchter Luft wieder in die Ausgangsverbindung über. Bei mehrtägigem Schütteln mit Kupferpulver in reinem Benzol in Stickstoffatmosphäre erhält man eine braungelbe Lösung des Diradikals $C_{47}H_{42}O_4$ = $[(C_6H_5)_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2]_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, die sich beim Einleiten von Sauerstoff allmählich hellgelb färbt.

21. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-54}O_4$.

1.2-Diphenyl-1.2-bis-[9-carboxy-fluorenyl-(9)]-äthan, β.β'-Diphenyl-α.α; α'.α'-bis-diphenylen-adipinsäure $C_{42}H_{30}O_4$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}\!>\!C(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CO_2H)\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf eine äther. Suspension von 1.2-Diphenyl-1.2-bis-[9-natriumfluorenyl-(9)]-äthan (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **468**, 64). — Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 240°.

22. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-66}O_4$.

1.1.4.4-Tetrakis-p-diphenylyl-butan-dicarbonsäure-(1.4), α.α.α'.α'-Tetrakis-p-diphenylyl-adipinsäure $C_{54}H_{42}O_4$ = $(C_6H_5\cdot C_6H_4)_2C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_4\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf 1.4-Dinatrium-1.1.4.4-tetrakis-p-diphenylyl-butan in Äther (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **468**, 43). — Krystalle (aus Aceton + Wasser). Schmilzt nicht bis 300°. [OSTERTAG]

C. Tricarbonsäuren.

1. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_6H_6O_6$.

Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) $C_6H_6O_6$ = $HO_2C\cdot HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CO_2H}{CH\cdot CO_2H}$. trans-Form (H 971). *B.* Beim Erhitzen von rechtsdrehender oder inaktiver trans-Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3) auf 200° (ING, PERKIN, *Soc.* **125**, 1817, 1825). — Krystalle (aus Salzsäure). — F: 220°. — Wird beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 180—190° nicht verändert.

2. Tricarbonsäuren $C_7H_8O_6$.

1. *Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.1.2)* $C_7H_8O_6$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C-C(CO_2H)_2}{H_2C-CH\cdot CO_2H}$. *B.* Das Bariumsalz entsteht bei der Einw. von heißer konzentrierter Barytlauge auf 1-Cyan-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (FUSON, KAO, *Am. Soc.* **51**, 1539). — Die beim Behandeln des Bariumsalzes mit Schwefelsäure erhaltene freie Säure liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure auf 190° trans-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2).

1-Cyan-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester $C_{11}H_{15}O_4N$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C-C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{H_2C-CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Beim Kochen von höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester (E II **2**, 578) mit überschüssigem Kaliumcyanid oder besser Natriumcyanid in absol. Alkohol (FUSON, KAO, *Am. Soc.* **51**, 1538). — Kp_9: 152—154°. D^{20}: 1,1103. n_D^{20}: 1,4519.

2. *Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3)* $C_7H_8O_6$ = $H_2C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO_2H)}{CH(CO_2H)}\!>\!CH\cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende racemische Form (cis-cis-trans-Form) (E I 426). *B.* Aus festem Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4)-tetramethylester (S. 723) beim Aufbewahren mit

methylalkoholischer Kalilauge und Erhitzen der erhaltenen Tetracarbonsäure auf 150° (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2397). Neben überwiegenden Mengen der niedrigerschmelzenden Form bei gleicher Behandlung von flüssigem Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4)-tetramethylester (I., P., *Soc.* 127, 2398). Ein Gemisch von höher- und niedrigerschmelzender Form entsteht auch beim Kochen von Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4)-tetraäthylester oder 1-Cyan-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester mit Salzsäure (I., P., *Soc.* 127, 2390, 2396, 2397). — Krystalle (aus Salzsäure). F: 171—172°. — Versuche zur Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten über das Brucin- bzw. Chininsalz: I., P.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der racemischen Säure mit Chinin in alkoh. Lösung (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2393, 2398). — Nicht optisch-rein erhalten. F: 155—160°. $[\alpha]_D^{17}$: +31,3° (Wasser; c = 0,7). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_8O_6 + C_2H_6O$.

c) Niedrigerschmelzende meso-Form (cis-cis-cis- oder cis-trans-cis-Form) (E I 426). *B.* s. unter a). Entsteht ferner bei der Hydrolyse von 1-Acetyl-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester oder 1-Benzoyl-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester mit siedender alkoholischer Kalilauge (ING, PERKIN, *Soc.* 127, 2397). — F: 144—145°.

3. ***3-Methyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2)*** $C_7H_8O_6 = CH_3\cdot HC\langle{}^{C(CO_2H)_2}_{CH\cdot CO_2H}$.

Triäthylester $C_{13}H_{20}O_6 = CH_3\cdot C_3H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_3$ (H 973). *B.* Bei der Einw. von Natriummalonester auf α.β-Dibrom-buttersäure-äthylester in Alkohol (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* 123, 3352). — Liefert bei längerem Kochen mit 20%iger Salzsäure 3[c]-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1[c].2[c]) (S. 516) und 3[t]-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1[c].2[t]) (S. 517).

3. Tricarbonsäuren $C_8H_{10}O_6$.

1. ***Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3)*** $C_8H_{10}O_6 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO_2H) \end{matrix} \rangle CH\cdot CO_2H$.

a) ***Bei 169—170° schmelzende Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3), meso-Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3)*** $C_8H_{10}O_6 = C_5H_7(CO_2H)_3$ (cis-cis-cis- oder cis-trans-cis-Form). *B.* Beim Erhitzen der Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 184—185° mit Acetanhydrid im Rohr auf 150° (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 119, 1399). Im Gemisch mit Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 184—185° bei der Hydrolyse von Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-tetramethylester oder 1-Cyan-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.5)-trimethylester mit siedender konzentrierter Salzsäure (BERNTON, ING, P., *Soc.* 125, 1497, 1499). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 169—170° (P., R.). — Ist in Wasser oder Salzsäure leichter löslich als das Stereoisomere (P., R.).

b) ***Racemische, bei 184—185° schmelzende Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3), dl-Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3)*** $C_8H_{10}O_6 = C_5H_7(CO_2H)_3$ (trans-cis-cis-Form). *B.* Durch Hydrolyse von Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-tetramethylester oder -tetraäthylester mit 25%iger methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 119, 1397; BERNTON, ING, P., *Soc.* 125, 1497). Durch Hydrolyse von 1-Acetyl- und 1-Benzoyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.5)-triäthylester mit kalter methylalkoholischer Kalilauge (B., I., P., *Soc.* 125, 1498). Weitere Bildungen s. a. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 184—185° (P., R.). Löslich in Äther, leicht löslich in Aceton (B., I., P., *Soc.* 125, 1496); leicht löslich in Wasser; löslich in Salzsäure (P., R.). — Läßt sich über das Brucinsalz in die optisch-aktiven Komponenten spalten (P., R.). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 150° Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 169—170° (P., R.).

Triamid $C_8H_{13}O_3N_3 = C_5H_7(CO\cdot NH_2)_3$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 184—185° mit Thionylchlorid und Behandeln des erhaltenen Chlorids mit konz. Ammoniak (BERNTON, ING, PERKIN, *Soc.* 125, 1497). — Nadeln (aus Wasser). F: 274°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton.

c) ***Rechtsdrehende Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3)*** $C_8H_{10}O_6 = C_5H_7(CO_2H)_3$ (trans-cis-cis-Form). *B.* Durch Spaltung von Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 184—185° mit Hilfe von Brucin in Wasser; das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form krystallisiert aus, das der linksdrehenden Form bleibt in Lösung (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 119, 1398). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 125—126°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in konz. Salzsäure. $[\alpha]_D^{15}$: +72,4° (Wasser; c = 1). — Brucinsalz $3C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_8H_{10}O_6$. $[\alpha]_D$: —20,9° (Wasser; c = 2).

d) ***Linksdrehende Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3)*** $C_8H_{10}O_6 = C_5H_7(CO_2H)_3$ (trans-cis-cis-Form). *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Wurde nicht optisch rein erhalten. $[\alpha]_D$: —65,4° (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 119, 1399).

2. *Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.4)* $C_8H_{10}O_6$ = $HO_2C \cdot HC—CH_2 \diagdown CH \cdot CO_2H$ / $HO_2C \cdot HC—CH_2 \diagup$.

Niedrigerschmelzende Form, „trans-Form" (H 973; E I 426). *B.* Durch Kochen von Cyclopentan-pentacarbonsäure-(1.1.3.3.4)-pentaäthylester (S. 736) mit Salzsäure, Eindampfen im Vakuum und kurzes Erhitzen auf 180—200° (LENNON, PERKIN, *Soc.* **1928**, 1520, 1525). — F: 127—130°.

3. *1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-essigsäure-(1)* $C_8H_{10}O_6$ = $HO_2C \cdot HC<\begin{matrix} C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form und anderen Produkten beim Behandeln von Äthan-α.α-bis-essigsäureäthylester-α-bromessigsäure (E II 2, 688) mit konz. Kalilauge in alkoh. Lösung bei 150° (FARMER, *Soc.* **123**, 3337). — Krystallpulver (aus Eisessig + Chloroform). F: 216°. Sehr leicht löslich in Wasser.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Blättchen (aus wenig Wasser + konz. Salzsäure). F: 194° (unter Wasserabgabe) (FARMER, *Soc.* **123**, 3338).

4. *2.2-Dimethyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)* $C_8H_{10}O_6$ = $(CH_3)_2C<\begin{matrix} C(CO_2H)_2 \\ CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

2.2-Dimethyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_8H_8O_2N_2 = (CH_3)_2C<\begin{matrix} C(CN) \cdot CO_2H \\ CH \cdot CN \end{matrix}$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Eiskühlung (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* **119**, 1320). Bei 1-stdg. Kochen von 3.3-Dimethyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-imid (Syst. Nr. 3369) mit 2 Mol 5%iger Kalilauge, neben anderen Produkten (B., G., K.). — Blättchen (aus Wasser). F: 168—169°. Fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 180—200° 1.1-Dimethyl-2.3-dicyan-cyclopropan, Caronimid (Syst. Nr. 3202) und geringe Mengen anderer Produkte.

Amid $C_8H_9ON_3 = (CH_3)_2C_3H(CN)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von 3.3-Dimethyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-imid (Syst. Nr. 3369) mit 1 Mol 10%iger Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* **119**, 1320). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 163,5°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Schwefelsäure unter Eiskühlung 2.2-Dimethyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1). Bei 3—4-stdg. Kochen mit wäßr. Kalilauge und folgendem Ansäuern entsteht γ.γ-Dimethyl-butyrolacton-α.β-dicarbonsäure (Syst. Nr. 2621).

4. Tricarbonsäuren $C_9H_{12}O_6$.

1. *Cyclopentan-carbonsäure-(1)-malonsäure-(2)* $C_9H_{12}O_6$ = $H_2C<\begin{matrix} CH_2 \cdot CH \cdot CH(CO_2H)_2 \\ CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

Cyclopentan-carbonsäure-(1)-cyanessigsäure-(2)-diäthylester $C_{13}H_{19}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_5H_8 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Cyanessigester in Natriumäthylat-Lösung (SIRCAR, *Soc.* **1927**, 1255). — Kp_{17}: 185—186°. — Gibt bei 18-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2).

2. *2-Methyl-2-äthyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)* $C_9H_{12}O_6$ = $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}>C<\begin{matrix} C(CO_2H)_2 \\ CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

2-Methyl-2-äthyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-amid $C_9H_{11}ON_3$ = $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}>C<\begin{matrix} C(CN) \cdot CO \cdot NH_2 \\ CH \cdot CN \end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 3-Methyl-3-äthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-imid mit 10%iger Kalilauge (SIRCAR, *Soc.* **1927**, 1258). — Nadeln (aus Benzol). F: 127—128°. — Gibt beim Kochen mit wäßr. Kalilauge und folgenden Ansäuern γ-Methyl-γ-äthyl-butyrolacton-α.β-dicarbonsäure $(C_2H_5)(CH_3)C \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$ / O ——— CO (Syst. Nr. 2621).

5. Tricarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_6$.

1. ***Cyclohexan-carbonsäure-(1)-malonsäure-(1), 1-Carboxy-cyclohexyl-malonsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)_2$.

Cyclohexan-carbonsäure-(1)-malonamidsäure-(1), 1-Carboxy-α-aminoformyl-cyclohexylessigsäure $C_{10}H_{15}O_5N = C_6H_{10}(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Cyclohexan-carbonsäure-(1)-cyanessigsäure-(1)-imid (Syst. Nr. 3367) mit 50%iger Kalilauge (Dickens, Horton, Thorpe, *Soc.* **125**, 1836). — Krystalle (aus Wasser). F: 126° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-imid (Syst. Nr. 3202).

Cyclohexan-carbonsäureamid-(1)-cyanessigsäure-(1), 1-Aminoformyl-cyclohexylcyanessigsäure $C_{10}H_{14}O_3N_2 = C_6H_{10}(CO\cdot NH_2)\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Cyan-cyclohexan-cyanessigsäure-(1) beim Ansäuern der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit verd. Salzsäure (Dickens, Horton, Thorpe, *Soc.* **125**, 1835). — Prismen (aus Wasser). F: 90°. — Zersetzt sich bei 100°. Liefert bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen auf 72—74° das Ammoniumsalz der Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) und das Imid der 1-Carboxy-α-aminoformyl-cyclohexylessigsäure (Syst. Nr. 3367). Bei 4-stdg. Erwärmen auf 80—84° erhält man Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) und deren Amid, 1-Cyan-cyclohexylacetonitril und Cyclohexan-carbonsäure-(1)-cyanessigsäure-(1)-imid. Die letztgenannte Verbindung entsteht auch beim Behandeln von 1-Aminoformyl-cyclohexylcyanessigsäure mit Eisessig. — Natriumsalz $NaC_{10}H_{13}O_3N_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 105—108°.

1-Cyan-cyclohexan-cyanessigsäure-(1), 1.α-Dicyan-cyclohexylessigsäure $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_{10}(CN)\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eindampfen einer Lösung von 1-Cyan-cyclohexan-cyanessigsäure-(1)-äthylester in 1,1 Mol wäßrig-alkoholischer Natronlauge, neben 1-Cyan-cyclohexylacetonitril (Dickens, Horton, Thorpe, *Soc.* **125**, 1835). — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes gibt beim Ansäuern mit 5n-Salzsäure 1-Aminoformyl-cyclohexylcyanessigsäure. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Acetylchlorid entsteht Cyclohexan-carbonsäure-(1)-cyanessigsäure-(1)-imid (Syst. Nr. 3367). — Natriumsalz $NaC_{10}H_{11}O_2N_2$. Blättchen. F: 149°. Löslich in Wasser und Alkohol. Reagiert neutral gegen Lackmus. — Silbersalz $AgC_{10}H_{11}O_2N_2$. Mikrokrystallin.

1-Cyan-cyclohexan-cyanessigsäure-(1)-äthylester $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_{10}(CN)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Umsetzung von Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-nitril mit Natriumcyanessigester in absol. Alkohol, anfangs unter Kühlung (Dickens, Horton, Thorpe, *Soc.* **125**, 1834). Beim Kochen des Silbersalzes der 1-Cyan-cyclohexan-cyanessigsäure-(1) mit überschüssigem Äthyljodid in Äther (D., H., Th.). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 54°. Kp_{22}: 210° bis 212°. — Liefert beim Kochen mit 25%iger Salzsäure Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1). Beim Eindampfen der Lösung in wäßrig-alkoholischer Natronlauge entstehen 1-Cyan-cyclohexyl-acetonitril und das Natriumsalz der 1-Cyan-cyclohexan-cyanessigsäure-(1), je nach den Bedingungen in verschiedenem Mengenverhältnis.

2. ***Cyclohexan-carbonsäure-(1)-malonsäure-(2), 2-Carboxy-cyclohexyl-malonsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(CO_2H)_2\\ | \qquad\qquad | \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Verseifung des Triäthylesters mit siedender konzentrierter Kalilauge (Helfer, *Helv.* **9**, 817). — Krystalle (aus Wasser). F: 143—144° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf 190—200° trans-Hexahydrohomophthalsäure (S. 527).

Triäthylester $C_{16}H_{26}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_{10}\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester und Natriummalonester in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (Helfer, *Helv.* **9**, 816). — Öl. Kp_{12}: 181—183°.

3. ***4-Methyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3), 6-Methyl-3-carboxy-cis-hexahydrophthalsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H\\ | \qquad\qquad | \\ H_2C—CH(CH_3)—CH\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Hydrierung von 6-Methyl-3-carboxy-cis-Δ^4-tetrahydro-phthalsäure in Gegenwart von kolloidalem Palladium (Farmer, Warren, *Soc.* **1929**, 906). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 194—196°.

4. ***1.2-Dimethyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3), Camphotricarbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = \begin{smallmatrix}H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)\\ | \\ H_2C — CH(CO_2H)\end{smallmatrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende „trans"-Camphotricarbonsäure (H 974). *B.* Bei längerem Kochen von α-Brom-π-chlorsulfoxyd-d-campher (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 1572) mit Salpetersäure (D: 1,4) (Burgess, Lowry, *Soc.* **127**, 282). — Krystalle (aus Äther). F: 194—195° (Zers.). $[\alpha]_D$: +34°; $[\alpha]_{578}$: +35°; $[\alpha]_{546}$: +40° (Alkohol; c = 2).

$$\begin{matrix}H_2C & — & C(CH_3) & — & CO\\ | & CH_3 & C\cdot CCl{:}SO & & |\\ H_2C & — & CH & — & CHBr\end{matrix}$$

b) Inaktive „trans"-Camphotricarbonsäure (H 974).
H 974, Z. 19 und 17 v. u. statt „Soc. **69**" *lies „Soc.* **71**".
Z. 18 v. u. statt „$C_{12}H_{12}O_5$" lies „$C_{10}H_{12}O_5$".

5. ***2.2-Diäthyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)*** $C_{10}H_{14}O_6$ = $(C_2H_5)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)_2}{CH \cdot CO_2H}$.

2.2-Diäthyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_{10}H_{12}O_2N_2$ = $(C_2H_5)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN)\cdot CO_2H}{CH\cdot CN}$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Eiskühlung (Birch, Thorpe, *Soc.* **121**, 1825). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 148°. — Liefert beim Erhitzen mit wenig Wasser im Rohr auf 180° 1.1-Diäthyl-2.3-dicyan-cyclopropan.

Amid $C_{10}H_{13}ON_3 = (C_2H_5)_2C_3H(CN)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von 3.3-Diäthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-imid (Syst. Nr. 3369) mit 1 Mol 10%iger Kalilauge (Birch, Thorpe, *Soc.* **121**, 1825). — Prismen (aus Benzol). F: 123—124°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Schwefelsäure in der Kälte 2.2-Diäthyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1). Beim Kochen mit überschüssiger wäßriger Kalilauge und folgenden Ansäuern erhält man $\gamma.\gamma$-Diäthyl-butyrolacton-$\alpha.\beta$-dicarbonsäure (Syst. Nr. 2621).

6. Tricarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_6$.

1. ***Cycloheptan-carbonsäure-(1)-malonsäure-(1)*** $C_{11}H_{16}O_6$ =
$$\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH(CO_2H)_2 \\ CO_2H \end{matrix}.$$

1-Cyan-cycloheptan-cyanessigsäure-(1)-äthylester $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_7H_{12}(CN)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von Cycloheptanon-cyanhydrin (Syst. Nr. 1053) mit Natriumcyanessigester in absol. Alkohol, anfangs unter Kühlung (Dickens, Horton, Thorpe, *Soc.* **125**, 1834, 1839). — Öl. Kp_{13}: 201°. — Liefert beim Eindampfen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad Cycloheptan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-dinitril und das Natriumsalz der 1-Cyan-cycloheptan-cyanessigsäure-(1), das leicht in Cycloheptan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)-dinitril und Natriumdicarbonat zerfällt und beim Ansäuern mit verd. Salzsäure in Cycloheptan-carbonsäure-(1)-cyanessigsäure-(1)-imid (Syst. Nr. 3367) übergeht. Beim Aufbewahren in konz. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und nachfolgenden Kochen erhält man Cycloheptan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) und deren Imid (Syst. Nr. 3202).

2. ***1.3-Dimethyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3)*** $C_{11}H_{16}O_6$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)}{CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)}>CH\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Vocke, *A.* **497** [1932], 253; Haworth, *Soc.* **1932**, 2718; Ruzicka, de Graaff, Müller, *Helv.* **15** [1932], 1301; R., Mitarb., *Helv.* **16** [1933], 170; R., Waldmann, *Helv.* **16** [1933], 842; Arbusow, Schapschinskaja, *B.* **68** [1935], 437; Rydon, *Soc.* **1937**, 258. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Abietinsäure (S. 424) mit einem Gemisch von konzentrierter und rauchender Salpetersäure, zuletzt bei Siedetemperatur (Levy, *B.* **62**, 2501; V., *A.* **497** [1932], 258) oder mit alkal. Permanganat-Lösung bei ca. 30° (R., Meyer, Pfeiffer, *Helv.* 8, 643; R., Mitarb., *Helv.* **14** [1931], 554). Neben anderen Verbindungen bei längerem Kochen von Dibromdihydroabietinsäure (S. 71) mit Salpetersäure (L.) und beim Erwärmen von α-Tetraoxytetrahydroabietinsäure (Syst. Nr. 1161) mit Salpetersäure anfangs auf 80°, zum Schluß auf 130° (L., *B.* **62**, 2504). — Krystalle (aus Wasser oder Aceton). F: 224—225° (Zers.) (L.), 224° (Zers.) (R., M., Pf.; V.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Essigester, schwer in der Kälte in Äther, Chloroform und Wasser (R., M., Pf.).

Trimethylester $C_{14}H_{22}O_6 = (CH_3)_2C_6H_7(CO_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (Ruzicka, Meyer, Pfeiffer, *Helv.* 8, 645). — Krystalle (aus Petroläther). Rhombisch (Niggli, Baier). F: 75°.

3. ***Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)-[α-isobuttersäure]-(3), Carboxycamphencamphersäure*** $C_{11}H_{16}O_6$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot HC\cdot CH(CO_2H) \\ H_2C\text{———}CH_2 \end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von trans-Camphen-carbonsäure-(7) (S. 67) mit Permanganat in Sodalösung (Bredt, *J. pr.* [2] **104**, 17; **131** [1931], 137). — Krystalle (aus Wasser). F: 234—236° (Zers.) (Br., *J. pr.* [2] **104**, 17). — $Ag_3C_{11}H_{13}O_6$ (Br., *J. pr.* [2] **104**, 18).

7. Tricarbonsäuren $C_{12}H_{18}O_6$.

1. *1-Methyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(2.4)-[β-propionsäure]-(1)* $C_{12}H_{18}O_6 = HO_2C\cdot HC<{CH_2\cdot CH(CO_2H) \atop CH_2 — CH_2}>C<{CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \atop CH_3}$. Diese Konstitution kommt der E I 427 beschriebenen Tricarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$ aus Selinen zu (RUZICKA, STOLL, *Helv.* 6, 846).

Triäthylester $C_{18}H_{30}O_6 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2C_6H_8(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Aufbewahren der Säure mit gesättigter alkoholischer Salzsäure (RUZICKA, STOLL, *Helv.* 6, 847). — Dickflüssiges Öl. $Kp_{0,2}$: 170°.

2. *1.3-Dimethyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2)* $C_{12}H_{18}O_6 = H_2C<{CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H) \atop CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. HAWORTH, *Soc.* 1932, 2718; RUZICKA, DE GRAAFF, MÜLLER, *Helv.* 15 [1932], 1301. — *B.* Bei der Ozonspaltung von Abietinsäuremethylester (S. 430) in Eisessig (RUZICKA, MEYER, PFEIFFER, *Helv.* 8, 649). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Abietinsäure mit Salpetersäure (LEVY, *B.* 62, 2498, 2501). Neben 1.3-Dimethyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3) beim Erwärmen von α-Tetraoxytetrahydroabietinsäure (Syst. Nr. 1161) mit Salpetersäure anfangs auf 80°, zuletzt auf 130° (L., *B.* 62, 2504). — Krystalle (aus Wasser oder Aceton). F: 214° (Zers.) (L.), 215° bis 216° (R., M., PF.). — Das Silbersalz gibt mit Methyljodid einen nicht krystallisierenden Methylester (R., M., PF.).

8. Tricarbonsäuren $C_{13}H_{20}O_6$.

1. *1-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)-[γ-valeriansäure]-(5)* $C_{13}H_{20}O_6$, s. nebenstehende Formel, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

$$\begin{array}{l} H_2C — CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \quad\ \ \ C(CH_3)\cdot CO_2H \\ H_2C — CH\cdot CO_2H \end{array}$$

2. *1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[β-isobernsteinsäure]-(3), „Hydrocampherylmalonsäure"* $C_{13}H_{20}O_6 = {H_2C — C(CH_3)(CO_2H) \atop H_2C\cdot CH[CH_2\cdot CH(CO_2H)_2]}>C(CH_3)_2$ (H 975). *B.* Die Reduktion von „Campherylmalonsäureester" durch Natriumamalgam in alkoh. Lösung (WINZER, *A.* 257, 302) wird am besten im Kohlendioxydstrom durchgeführt (LAPWORTH, ROYLE, *Soc.* 117, 745). Entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von „Campherylmalonsäureester" an einer Bleikathode in Alkohol + konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Hydrolyse mit Alkalilauge in einer Ausbeute von 85% (L., R.).

3. *2-Methyl-2-n-hexyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)* $C_{13}H_{20}O_6 = (CH_3\cdot [CH_2]_5)(CH_3)C<{C(CO_2H)_2 \atop CH\cdot CO_2H}$.

2-Methyl-2-n-hexyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_{13}H_{18}O_2N_2 = (CH_3\cdot [CH_2]_5)(CH_3)C<{C(CN)\cdot CO_2H \atop CH\cdot CN}$. *B.* Durch Behandeln des Amids (s. u.) mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Eiskühlung (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1827). — Öl. — Liefert beim Erhitzen mit wenig Wasser im Rohr auf 180° 1-Methyl-1-n-hexyl-2.3-dicyan-cyclopropan. — Silbersalz $AgC_{13}H_{17}O_2N_2$. Blaßgelb.

Amid $C_{13}H_{19}ON_3 = (CH_3\cdot [CH_2]_5)(CH_3)C<{C(CN)\cdot CO\cdot NH_2 \atop CH\cdot CN}$. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-3-n-hexyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-imid (Syst. Nr. 3369) mit etwas über 1 Mol 10%iger Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* 121, 1827). — Nadeln (aus Benzol oder Methanol). F: 119°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Schwefelsäure in der Kälte 2-Methyl-2-n-hexyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1). Beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge und folgenden Ansäuern entsteht γ-Methyl-γ-n-hexyl-butyrolacton-α.β-dicarbonsäure.

9. Tricarbonsäuren $C_{15}H_{24}O_6$.

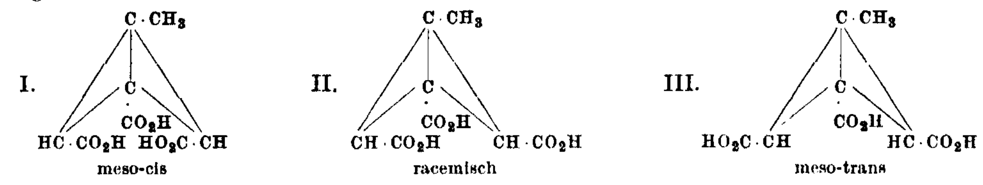
1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[α-propionsäure]-(2)-[γ-valeriansäure]-(5) $C_{15}H_{24}O_6$, s. nebenstehende Formel, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

$$\begin{array}{l} H_2C — CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \quad\ \ \ C(CH_3)\cdot CO_2H \\ H_2C — CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \end{array}$$

2. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_8H_8O_6$.

3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) $C_8H_8O_6$ = $CH_3 \cdot C \lt {CH(CO_2H) \atop CH(CO_2H)} \gt C \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. a. INGOLD, *Soc.* 117, 603—610.

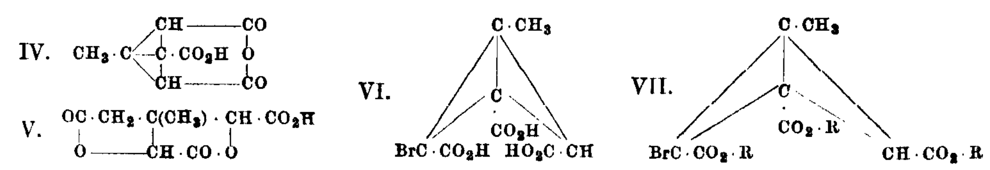


a) ***3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 154°, meso-cis-Form*** $C_8H_8O_6$, Formel I. *B.* Entsteht neben den beiden stereoisomeren Formen vom Schmelzpunkt 165° und 193° (Formel II und III) beim Behandeln von Äthan-α-essigsäure-α.α-bis-bromessigsäure-triäthylester mit konz. Kalilauge in alkoh. Lösung (BEESLEY, THORPE, *Soc.* 117, 599, 612). Zur Trennung der Isomeren säuert man die wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts mit Salzsäure an, verreibt das getrocknete Säuregemisch mit Sand und führt nacheinander die 154°-Säure durch 6-stdg. Erhitzen auf 160°, die 165°-Säure durch 6-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 220° in die Anhydride über, isoliert die Anhydride jeweils durch Extraktion mit Äther und zerlegt sie durch Kochen mit Wasser; die 193°-Säure bleibt unverändert und läßt sich durch Lösen in heißem Wasser und Fällen mit konz. Salzsäure isolieren (B., TH., *Soc.* 117, 613, 614). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 154°. Unlöslich in trockenem Äther oder Benzol. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Acetylchlorid in das bei 103° schmelzende Anhydrid der Formel IV über. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 220° entsteht das Dilacton der α.α'-Dioxy-β-methyl-β-carboxymethyl-glutarsäure (Formel V) (Syst. Nr. 2896). Gibt bei der Einw. von Phosphorpentabromid und Brom und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Alkohol 2-Brom-meso-cis-3-methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (s. u.) — Silbersalz $Ag_3C_8H_5O_6$. Niederschlag.

2-Brom-meso-cis-3-methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) $C_8H_7O_6Br$, Formel VI. *B.* Durch Kochen des Triäthylesters mit alkoh. Kalilauge (BEESLEY, THORPE, *Soc.* 117, 615). — Nadeln (aus Wasser). F: 171°. — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid 2-Brom-3-methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)-anhydrid-(2.4) (entsprechend Formel IV).

2-Brom-meso-cis-3-methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester $C_{14}H_{19}O_6Br = CH_3 \cdot C_4HBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus 3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 154° durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentabromid und 1 Mol Brom und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Alkohol (BEESLEY, THORPE, *Soc.* 117, 615). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{12}: 207°. — Wird durch Kochen mit Pyridin nicht verändert.

b) ***3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 165°, racemische Form*** $C_8H_8O_6$, Formel II. Bildung und Trennung von den Isomeren s. o. bei der 154°-Säure. — Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 165° (BEESLEY, THORPE, *Soc.* 117, 614). Unlöslich in trockenem Äther oder Benzol. — Liefert beim Erhitzen



mit Acetanhydrid im Rohr auf 220° das bei 121° schmelzende Anhydrid der Formel IV. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 220° entsteht das Dilacton der α.α'-Dioxy-β-methyl-β-carboxymethyl-glutarsäure (Formel V; Syst. Nr. 2896). Gibt bei der Einw. von Phosphorpentabromid und 1 Mol Brom und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Alkohol „racemischen" 2-Brom-3-methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (s. S. 709) (Formel VII). — Silbersalz $Ag_3C_8H_5O_6$. Niederschlag. — Calciumsalz. Unlöslich.

„Racemischer" 2-Brom-3-methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester $C_{14}H_{19}O_6Br$, Formel VII ($R = C_2H_5$). *B.* Aus 3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 165° durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentabromid und 1 Mol Brom und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Alkohol (BEESLEY, THORPE, *Soc.* **117**, 616). — Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. — Liefert beim Kochen mit Pyridin das Lacton des 3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butanol-(2)-tricarbonsäure-(1.2.4)-diäthylesters-(1.2) (Syst. Nr. 2621).

c) ***3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 193°, meso-trans-Form*** $C_8H_8O_6$, Formel III. Bildung und Trennung von den Isomeren s. S. 708 bei der 154°-Säure. — Krystallpulver (aus verd. Salzsäure). F: 193° (BEESLEY, THORPE, *Soc.* **117**, 612). Kann in kleinen Mengen unzersetzt destilliert werden. Leichter löslich in Wasser als die beiden Stereoisomeren; unlöslich in trockenem Äther und in Benzol. — Läßt sich nicht in ein Anhydrid überführen. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 220° das gleiche Dilacton (Formel V) wie die beiden Stereoisomeren. Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphorpentabromid und Brom und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Alkohol Methyl-tricyclobutan-tricarbonsäure-triäthylester (S. 711). — Die mit Ammoniak neutralisierte wäßrige Lösung gibt beim Kochen mit Calciumchlorid einen Niederschlag, der beim Abkühlen der Lösung wieder verschwindet. — Silbersalz $Ag_3C_8H_5O_6$. Sandiges Pulver.

2. Tricarbonsäuren $C_{10}H_{12}O_6$.

1. ***4-Methyl-cyclohexen-(5)-tricarbonsäure-(1.2.3), 6-Methyl-3-carboxy-cis-Δ⁴-tetrahydrophthalsäure*** $C_{10}H_{12}O_6 = \begin{matrix} HC\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H \\ \| \qquad\qquad\qquad | \\ HC \quad CH(CH_3)-CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. indessen FARMER, WARREN, *Soc.* **1929**, 900. — *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 4-Methyl-cyclohexen-(5)-tricarbonsäure-(1.2.3)-anhydrid-(2.3) (Syst. Nr. 2620) mit Wasser (FARMER, WARREN, *Soc.* **1929**, 906; DIELS, ALDER, *A.* **470**, 91). — Prismen (F., W.), Krystalle (aus Wasser) (D., A.). Geht nach FARMER, WARREN bei 194° unter Schmelzen, nach DIELS, ALDER bei 198° ohne zu schmelzen in das Anhydrid über. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium 6-Methyl-3-carboxy-cis-hexahydrophthalsäure (F., W.).

2. ***[Cyclopropan-tricarbonsäure-(2.2.3)]-cyclopentan-spiran-(1.1'), 1.1-Tetramethylen-cyclopropan-tricarbonsäure-(2.2.3)*** $C_{10}H_{12}O_6 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \diagdown \quad \diagup C(CO_2H)_2 \\ | \qquad\qquad C \qquad | \\ H_2C\cdot CH_2 \diagup \quad \diagdown CH\cdot CO_2H \end{matrix}$.

[2.3-Dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(2)]-cyclopentan-spiran-(1.1'), 2.3-Dicyan-1.1-tetramethylen-cyclopropan-carbonsäure-(2) $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_4H_8{>}C{<}\begin{matrix} C(CN)\cdot CO_2H \\ | \\ CH\cdot CN \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln des Amids (s. u.) mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Eiskühlung (BIRCH, THORPE, *Soc.* **121**, 1834). — Prismen (aus Wasser). F: 169—170°. — Liefert beim Erhitzen mit wenig Wasser im Rohr auf 180° 2.3-Dicyan-1.1-tetramethylen-cyclopropan und andere Produkte.

Amid $C_{10}H_{11}ON_3 = C_4H_8{>}C{<}\begin{matrix} C(CN)\cdot CO\cdot NH_2 \\ | \\ CH\cdot CN \end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2.3-Dicyan-1.1-tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-imid (Syst. Nr. 3369) mit 1 Mol 10%iger Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* **121**, 1834; SIRCAR, *Soc.* **1927**, 1258). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol); F: 150° (B., TH.). Krystalle (aus verd. Alkohol); F: 126° (S.). — Liefert beim Kochen mit überschüssiger 15%iger Kalilauge und folgenden Ansäuern γ.γ-Tetramethylen-butyrolacton-α.β-dicarbonsäure $\begin{matrix} H_2C-CH_2 \diagdown \quad \diagup CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \qquad\qquad C \qquad\qquad\qquad | \\ H_2C-CH_2 \diagup \quad \diagdown O ———— CO \end{matrix}$ (Syst. Nr. 2621) (B., TH.; S.).

3. Tricarbonsäuren $C_{11}H_{14}O_6$.

1. ***α-[1-Carboxy-cyclohexyl]-äthylen-α.β-dicarbonsäure, 1.1-Pentamethylen-propen-(2)-tricarbonsäure-(1.2.3), α.α-Pentamethylen-aconitsäure*** $C_{11}H_{14}O_6 = H_2C{<}\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix} C(CO_2H):CH\cdot CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$.

Anhydrid $C_{11}H_{12}O_5 = H_2C{<}\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix} C(CO_2H):CH \\ CO-O-CO \end{matrix}$ s. Syst. Nr. 2620.

2. ***Cyclohexen-(1)-essigsäure-(1)-malonsäure-(2), 2-Carboxymethyl-Δ¹-cyclohexenylmalonsäure*** $C_{11}H_{14}O_6 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH(CO_2H)_2 \\ H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen des Triäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (BAKER, *Soc.* **127**, 988). — Krystalle (aus Aceton + Chloroform). F: 210°. — Liefert beim Erhitzen auf 215° Cyclohexen-(1)-diessigsäure-(1.2); bei einigen Versuchen wurden daneben geringe Mengen von 2 ungesättigten Säuren (F: 147° und ca. 180°) erhalten (B., *Soc.* **127**, 990 Anm.). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Natriumdicarbonat-Lösung in der Kälte das Monolacton der Cyclohexandiol-(1.2)-diessigsäure-(1.2) (s. nebenstehende Formel) und geringe Mengen anderer Produkte (B., *Soc.* **127**, 989). Geht beim Kochen mit 20%iger Salzsäure in das Lacton der Cyclohexanol-(1)-diessigsäure-(1.2) (Syst. Nr. 2619) über (B., *Soc.* **127**, 989, 1682).

H_2C—CH_2—C($CH_2\cdot CO_2H$)—O; H_2C—CH_2—C(OH)·CH_2·CO

Triäthylester, 2-Carbäthoxymethyl-Δ¹-cyclohexenylmalonsäure-diäthylester $C_{17}H_{26}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_8\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation von 2-Brom-cyclohexen-(1)-essigsäure-(1)-äthylester mit Malonester in Natriumäthylat-Lösung (BAKER, *Soc.* **127**, 988). — Ziemlich viscoses Öl. Kp_{10}: 210°. — Bei der Ozonisierung und Zersetzung des erhaltenen Ozonids mit Wasser konnte nur eine geringe Menge des Monolactons der Cyclohexandiol-(1.2)-diessigsäure-(1.2) isoliert werden (B., *Soc.* **127**, 986, 989). Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure entsteht das Lacton der Cyclohexanol-(1)-diessigsäure-(1.2) (B., *Soc.* **127**, 989, 1682).

3. ***Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2)-[β-propionsäure]-(4)*** $C_{11}H_{14}O_6 = \begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus 4-[δ-Methyl-γ-pentenyl]-Δ⁴-tetrahydrophthalsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2478) durch Ozonspaltung in Chloroform und kurzes Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Wasserstoffperoxyd (DIELS, ALDER, *A.* **470**, 84). — Sirup. — Bleisalz $Pb_3(C_{11}H_{11}O_6)_2$. Körnige Masse.

4. ***[Cyclopropan-tricarbonsäure-(2.2.3)]-cyclohexan-spiran-(1.1′), 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-tricarbonsäure-(2.2.3)*** $C_{11}H_{14}O_6 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C(CO_2H)_2 \\ CH\cdot CO_2H \end{matrix}$.

[2.3-Dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(2)]-cyclohexan-spiran-(1.1′), 2.3-Dicyan-1.1-pentamethylen-cyclopropan-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_5H_{10}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C(CN)\cdot CO_2H \\ CH\cdot CN \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln des Amids (s. u.) mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Eiskühlung (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* **119**, 1325). Neben anderen Produkten beim Kochen von 2.3-Dicyan-1.1-pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-imid (Syst. Nr. 3369) mit 2 Mol alkoh. Kalilauge (B., G., K.). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 159°. — Liefert beim Erhitzen mit wenig Wasser im Rohr auf 180—200° 2.3-Dicyan-1.1-pentamethylen-cyclopropan.

Amid $C_{11}H_{13}ON_3 = C_5H_{10}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C(CN)\cdot CO\cdot NH_2 \\ CH\cdot CN \end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2.3-Dicyan-1.1-pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-imid mit 1 Mol 10%iger Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* **119**, 1324). — Tafeln oder Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 141°. — Liefert bei 4-stdg. Kochen mit 15%iger Kalilauge und folgenden Ansäuern γ.γ-Pentamethylen-butyrolacton-α.β-dicarbonsäure $H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H \\ O \text{———} CO \end{matrix}$ (Syst. Nr. 2621).

4. Tricarbonsäuren $C_{23}H_{38}O_6$.

Tricarbonsäure $C_{23}H_{38}O_6$ ***aus Cholesterin*** (Formel I) s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

I. $(HO_2C)_2C(CH_3)\cdot HC$ — ring: H_2C—CH_2—C(H_3C)(CH(CH_3)·$[CH_2]_3$·CH(CH_3)$_2$)—CH—CH_2—CH_2—CH—CH(CO_2H)

5. Tricarbonsäuren $C_{24}H_{40}O_6$.

Tricarbonsäure $C_{24}H_{40}O_6$ ***aus Cholesterin*** (Formel II) s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

II. $HO_2C\cdot CH_2$, HO_2C >C(CH_3)·HC< … (Strukturformel mit $CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$, H_3C, CO_2H)

6. Tricarbonsäuren $C_{25}H_{42}O_6$.

Tricarbonsäure $C_{25}H_{42}O_6$ ***aus Cholesterin*** (Formel III) s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

III. $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$, HO_2C >C(CH_3)·HC< … (Strukturformel mit $CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$, H_3C, CO_2H)

7. Tricarbonsäuren $C_{26}H_{44}O_6$.

Tricarbonsäure $C_{26}H_{44}O_6$ ***aus Cholesterin*** (Formel IV) s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

IV. $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$, HO_2C >C(CH_3)·HC< … (Strukturformel mit $CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$, H_3C, $CH_2\cdot CO_2H$)

V. $C\cdot CH_3$, $C\cdot CO_2H$, $HO_2C\cdot C$, $C\cdot CO_2H$

3. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_8H_6O_6$.

Methyl-tricyclobutan-tricarbonsäure $C_8H_6O_6$, Formel V. *B.* Durch Kochen des Triäthylesters mit alkoh. Kalilauge (BEESLEY, THORPE, *Soc.* **117**, 617). In geringer Menge beim Behandeln von Äthan-α.α.α-tris-bromessigsäure-triäthylester mit konz. Kalilauge in alkoh. Lösung bei höherer Temperatur (B., TH., *Soc.* **117**, 619). — Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 149°. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther oder Benzol. — Beim Kochen mit Permanganat in alkal. Lösung entsteht neben anderen Produkten Methylbernsteinsäure. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 220° das Trilacton der Äthan-α.α.α-triglykolsäure (Formel VI). Ist beständig gegen Brom. — Silbersalz $Ag_3C_8H_3O_6$. Krystallpulver.

Triäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = CH_3\cdot C_4(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus 3-Methyl-bicyclo-[0.1.1]-butan-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 193° (S. 709) durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphorpentabromid und Brom und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Alkohol (BEESLEY, THORPE, *Soc.* **117**, 617). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{12}: 183°.

2. Tricarbonsäuren $C_{24}H_{38}O_6$.

1. ***Lithobiliansäure und Allolithobiliansäure*** $C_{24}H_{38}O_6$, Formel VII, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

VI. OC—O—CH——CO / HC——C·CH_3 / O·CO·CH——O

VII. $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C$, $HO_2C\cdot HC$ … (Strukturformel mit $CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, H_3C)

2. ***Isolithobiliansäure und Isoallolithobiliansäure*** (Stadensäure) $C_{24}H_{38}O_6$, Formel VIII, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

VIII.
H_3C CH(CH_3)·CH_2 CH_2 CO_2H
H_3C H_2C CH_2 C CH CH_2
HO_2C CH_2·C CH CH CH CH_2
HO_2C·CH_2·HC CH_2 CH_2

4. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_9H_6O_6$.

1. ***Benzol-tricarbonsäure-(1.2.3), Hemimellitsäure*** $C_9H_6O_6$, Formel I (H 976; E I 428). *B.* Neben anderen Verbindungen bei 3-stdg. Erhitzen von Acenaphthenchinon mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (CHARRIER, BERETTA, *G.* 54, 993). — Erstarrte Schmelzen aus Borsäure und geringen Mengen Hemimellitsäure zeigen nach Ultraviolett-Bestrahlung blaues Nachleuchten (TIEDE, RAGOSS, *B.* 56, 659).

2. ***Benzol-tricarbonsäure-(1.2.4), Trimellitsäure*** $C_9H_6O_6$, Formel II (H 977; E I 428). *B.* Durch Erhitzen von 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(2) mit Salpetersäure im Rohr auf 140° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMANN, *B.* 53, 1160, 1161). Durch Oxydation von Hydrinden-carbonsäure-(5) mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (BORSCHE, POMMER, *B.* 54, 108) oder mit Salpetersäure im Rohr bei 140° (v. BR., K., SCH.). Durch Kochen von 2.4-Bis-trichlormethyl-benzoylchlorid mit Calciumcarbonat und Wasser (PERKIN, STONE, *Soc.* 127, 2296). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Druckoxydation von Braunkohle bei 250° (F. FISCHER, SCHRADER, TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 209, 262; *C.* 1922 IV, 1064, 1065). — F: 235° (Zers.) (FLEISCHER, SIEFERT, *A.* 422, 313), 238° (Zers.) (MORGAN, COULSON, *Soc.* 1929, 2554). — Calciumsalz $Ca_3(C_9H_3O_6)_2$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser (P., ST., *Soc.* 127, 2297).

5-Nitro-benzol-tricarbonsäure-(1.2.4), 5-Nitro-trimellitsäure $C_9H_5O_8N$, Formel III. Das H 978 beschriebene, von SCHULTZ (*B.* 42, 3606) als 5-Nitro-trimellitsäure angesehene Präparat war vielleicht eine Nitrodimethylbenzoesäure oder eine Nitromethylphthalsäure (CAHN, *Soc.* 1932, 1343). — *B.* 5-Nitro-trimellitsäure (vgl. C., *Soc.* 1932, 1343) entsteht aus Nitrocannabinolacton (Formel IV; H 17, 324) bei längerem Erhitzen mit 25%iger Salpetersäure auf 185° (WOOD, SPIVEY, EASTERFIELD, *Soc.* 75 [1899], 31) und bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (C., *Soc.* 1930, 990). — Tafeln (aus Wasser). F: 228—230° (Zers.) (W., SP., EA.), 227—229° (C., *Soc.* 1930, 990). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther (W., SP., EA.). — Silbersalz $Ag_3C_9H_2O_8N$. Grünlichgelbes Pulver. Schwach explosiv; schwer löslich in heißem Wasser (W., SP., EA., *Soc.* 75, 32).

I. CO_2H, CO_2H, CO_2H — II. CO_2H, CO_2H, CO_2H — III. CO_2H, CO_2H, O_2N, CO_2H — IV. CH_3, O_2N, CO, O, C(CH_3)$_2$ — V. CO_2H, HO_2C, CO_2H

3. ***Benzol-tricarbonsäure-(1.3.5), Trimesinsäure*** $C_9H_6O_6$, Formel V (H 978; E I 430). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Druckoxydation von Braunkohle und Steinkohle bei 250° (F. FISCHER, SCHRADER, TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 209, 266, 281, 288; *C.* 1922 IV, 1064, 1065). — Ammoniumsalz. Die Löslichkeit in Wasser wird durch Ammoniak stark erhöht (WEITZ, STAMM, *B.* 61, 1146).

Triäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ (H 980; E I 430). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen der Natriumverbindung des α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylesters mit Isopropyljodid oder Isopropylbromid in Alkohol im Rohr auf 140—160° (HARIHARAN, MENON, SIMONSEN, *Soc.* 1928, 434; CLEMO, WELCH, *Soc.* 1928, 2626). — Thermische Analyse von binären Gemischen mit 1.3.5-Triazin-tricarbonsäure-(2.4.6)-triäthylester (Eutektikum bei 126° und 81% Trimesinsäureester): PASCAL, *Bl.* [4] 37, 838.

Trichlorid $C_9H_3O_3Cl_3 = C_6H_3(COCl)_3$. Vgl. darüber VORLÄNDER, *B.* 62, 2835.

2-Chlor-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5), Chlortrimesinsäure $C_9H_5O_6Cl = C_6H_2Cl(CO_2H)_3$ (H 980). *B.* Durch Oxydation von 2-Chlor-mesitylen mit überschüssiger wäßriger Permanganat-Lösung (DAVIES, WOOD, *Soc.* **1928**, 1126). — F: 285°. Ist entgegen der Angabe im Hauptwerk sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — Abspaltung von Chlor beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge: D., W., *Soc.* **1928**, 1130.

2. Tricarbonsäuren $C_{10}H_8O_6$.

1. ***Phenylmethantricarbonsäure, Toluol-ω.ω.ω-tricarbonsäure*** $C_{10}H_8O_6 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H)_3$.

Triäthylester $C_{16}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäure-äthylester auf Natrium-phenylmalonsäure-diäthylester in Äther (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 1612). — Viscoses Öl. $Kp_{1,5}$: 154—155°. — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52), anfangs bei —10°, wenig 2-Nitro-toluol-ω.ω.ω-tricarbonsäure-triäthylester (s. u.) und die nicht näher beschriebenen 3- und 4-Nitro-Derivate (das 3-Nitro-Derivat in überwiegender Menge); das Isomeren-Verhältnis ist m/o + p = 56 : 44 (FL., H., *Soc.* **1928**, 1615).

Diäthylester-nitril, Phenylcyanmalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylcyanessigesters und Chlorameisensäure-äthylester in Äther (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 2236). — Kp_1: 140—141°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) bei —10° bis —8° ca. 70% 3-Nitro- und ca. 30% 2- und 4-Nitro-phenylcyanmalonsäure-diäthylester (nachgewiesen durch Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoesäuren).

Äthylester-dinitril, Phenyldicyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(CN)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylmalonsäure-dinitrils und Chlorameisensäure-äthylester in Benzol (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 2237). — Krystalle (aus Alkohol). F: 60°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52), anfangs bei —10°, ca. 88% [3-Nitro-phenyl]-dicyanessigsäure-äthylester (s. u.) und geringe Mengen der (durch Oxydation zu den Nitrobenzoesäuren nachgewiesenen) 2- und 4-Nitro-Derivate.

2-Nitro-toluol-ω.ω.ω-tricarbonsäure-triäthylester $C_{16}H_{19}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* s. o. im Artikel Toluol-ω.ω.ω-tricarbonsäure-triäthylester. — Prismen (aus Petroläther). F: 83—84° (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 1616). — Wird bei aufeinanderfolgendem Kochen mit verd. Salpetersäure und mit wäßr. Permanganat-Lösung nicht oxydiert.

[3-Nitro-phenyl]-dicyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf Phenyldicyanessigsäure-äthylester, anfangs bei —10° (FLÜRSCHEIM, HOLMES, *Soc.* **1928**, 2240). — Krystalle (aus Alkohol, Chloroform oder Benzol). F: 130—133,5°, 133—134,5° bzw. 132—134°; die Schmelzen sind rot und werden beim Erstarren wieder farblos. Löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Aceton; die Lösungen in Alkohol und Aceton sind orangerot.

2. ***2-Carboxy-phenylmalonsäure*** $C_{10}H_8O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H)_2$.

[2-Carboxy-phenyl]-malonsäure-diäthylester $C_{14}H_{16}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von 2-Brom-benzoesäure mit Malonester und Kupferacetat in Natriumäthylat-Lösung (HURTLEY, *Soc.* **1929**, 1872). — Rosa Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 102°. — Gibt beim Erwärmen mit 2n-Natronlauge Homophthalsäure (H., *Soc.* **1929**, 1871).

3. ***3.4-Dicarboxy-phenylessigsäure (?), Phthalsäure-essigsäure-(4) (?),*** 1.2.4-Phthalessigsäure (?) $C_{10}H_8O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Ditetralyl-(2.6') mit Permanganat (SCHROETER, *B.* 57, 2002). — Krystalle (aus Wasser). F: 201—201,5°.

$CH_2 \cdot CO_2H$ / CO_2H (?) / CO_2H

3. Tricarbonsäuren $C_{11}H_{10}O_6$.

1. ***2-Phenyl-äthan-tricarbonsäure-(1.1.2), α-Phenyl-α'-carboxy-bernsteinsäure*** $C_{11}H_{10}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ (H 980). *B.* Bei der Verseifung von β-Phenyl-äthylen-α.α.β-tricarbonsäure-trimethylester mit kalter konzentrierter alkoholischer Kalilauge und Reduktion der entstandenen Tricarbonsäure mit überschüssigem Natriumamalgam bei 40° (KOHLER, CORSON, *Am. Soc.* **45**, 1986). — F: 191° (Zers.) (SPIEGEL, *A.* **219** [1883], 32), 190° (K., C.).

Trimethylester $C_{14}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β-Phenyl-α-cyan-äthylen-α.β-dicarbonsäure-dimethylester durch Reduktion mit Natriumamalgam in der Kälte, Versetzen mit sehr konz. Salzsäure und Verestern des entstandenen Öls mit methylalkoholischer Salzsäure (KOHLER, CORSON, *Am. Soc.* **45**, 1985, 1986). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 107° bis 108°.

β-Phenyl-α.β-dicyan-propionsäure-methylester, α.β-Dicyan-hydrozimtsäure-methylester $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von α-Cyanzimtsäure-methylester mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und nachfolgendes Ansäuern (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* **50**, 2835). — Krystalle (aus Methanol). F: 100—101° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig und Methylacetat, ziemlich leicht in Benzol, Äther und Alkoholen, schwerer in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther und Wasser.

β-Phenyl-α.β-dicyan-propionsäure-äthylester, α.β-Dicyan-hydrozimtsäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 981). *B.* Durch kurzes Erwärmen von α-Cyan-zimtsäure-äthylester mit Natriumcyanid in Alkohol auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (BAKER, LAPWORTH, *Soc.* **127**, 563). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 64°.

[α-Cyan-benzyl]-malonsäure-dinitril, 2-Phenyl-1.1.2-tricyan-äthan $C_{11}H_7N_3 = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CH(CN)_2$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Benzal-malonsäure-dinitril mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol und folgendes Ansäuern (CORSON, STOUGHTON, *Am. Soc.* **50**, 2832, 2833). — Krystalle (aus Butylalkohol). F: 124,5—125° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Chloroform und Methylacetat, schwerer in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Wasser. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Phenylbernsteinsäure (C., ST., *Am. Soc.* **50**, 2836). — Kaliumsalz $KC_{11}H_6N_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Färbt sich bei 180° dunkel, schmilzt teilweise bei 190° (C., ST., *Am. Soc.* **50**, 2833). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aceton, schwerer in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther, Butylacetat und Schwefelkohlenstoff; sehr leicht löslich in Eisessig unter Umwandlung in freies 2-Phenyl-1.1.2-tricyan-äthan. Zersetzt sich langsam in wäßr. Lösung.

2. ***2-Phenyl-äthan-tricarbonsäure-(1.1.1), Benzylmethantricarbonsäure*** $C_{11}H_{10}O_6 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_3$.

Benzyl-cyanmalonsäure-äthylester-amid $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CN)(CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des Cyanmalonsäure-äthylester-amids und Benzylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (PABST, *Ar.* **1929**, 338). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Unlöslich in Alkalilaugen.

3. ***2-Carboxy-benzylmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_6$, Formel I.

2-Carbäthoxy-benzylmalonsäure-äthylester-amid $C_{15}H_{19}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Aufbewahren einer Lösung von 2-Carbäthoxy-benzylcyanessigsäure-äthylester in konz. Schwefelsäure (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2210). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132°.

2-Carbäthoxy-benzylcyanessigsäure-äthylester, β-[2-Carbäthoxy-phenyl]-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_{15}H_{17}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Brom-o-toluylsäure-äthylester mit Natriumcyanessigester in Alkohol auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (DAVIES, PERKIN, *Soc.* **121**, 2209). — Nadeln (aus Petroläther). F: 38—40°. Siedet unter 16 mm Druck bei 210—220°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird durch konz. Schwefelsäure in die vorangehende Verbindung umgewandelt.

I. $C_6H_4(CH_2\cdot CH(CO_2H)_2)(CO_2H)$ (ortho)   II. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$ (para)

4. ***4-Carboxy-benzylmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_6$, Formel II. *B.* Durch Verseifen des Triäthylesters (s. u.) (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2581). — Krystallpulver. F: 186—188°. — Gibt beim Erhitzen auf 240° β-[4-Carboxy-phenyl]-propionsäure.

Triäthylester, 4-Carbäthoxy-benzylmalonsäure-diäthylester $C_{17}H_{22}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Carbäthoxy-benzylchlormalonsäure-diäthylester mit Zinkstaub und Eisessig (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2581). — Kp_{15}: 218—219°.

4-Carbäthoxy-benzylchlormalonsäure-diäthylester $C_{17}H_{21}O_6Cl = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CCl(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation von ω-Brom-p-toluylsäure-äthylester mit Chlormalonester (TITLEY, *Soc.* **1928**, 2581). — F: 54—55°. Kp_{20}: 235°. — Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig 4-Carbäthoxy-benzylmalonsäure-diäthylester.

4. Tricarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_6$.

1. ***3-Phenyl-propan-tricarbonsäure-(1.1.3), α-Phenyl-α'-carboxy-glutarsäure*** $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{18}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von β-Chlor-α-phenyl-propionsäureäthylester mit Natriummalonester in Alkohol (v. Bezňák, *Bio. Z.* **205**, 417). — Süßlich riechendes Öl. Kp_{15}: 215°. — Gibt beim Behandeln mit Äthylnitrit und Natriumäthylat-Lösung bei 0° bis —7° α′-Oximino-α-phenyl-glutarsäure-diäthylester (Syst. Nr. 1338).

2. ***3-Phenyl-propan-tricarbonsäure-(1.2.2), α-Benzyl-α-carboxy-bernsteinsäure*** $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 982). Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure Tetralon-(1)-dicarbonsäure-(3.3)(?) (Syst. Nr. 1341) (Attwood, Stevenson, Thorpe, *Soc.* **123**, 1758, 1763).

3. ***2-Phenyl-propan-tricarbonsäure-(1.1.3), β-Phenyl-α-carboxy-glutarsäure, [α-Phenyl-β-carboxy-äthyl]-malonsäure*** $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Phenyl-α-carboxy-glutarsäure-α-methylester, [α-Phenyl-β-carboxy-äthyl]-malonsäure-monomethylester $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von [α-Phenyl-β-cinnamoyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester, von [α-Phenyl-β-(4-methoxy-cinnamoyl)-äthyl]-malonsäure-dimethylester oder von [α-Phenyl-β-cinnamylidenacetyl-äthyl]-malonsäure-dimethylester mit Permanganat in Aceton, zuletzt bei Siedetemperatur (Kohler, Dewey, *Am. Soc.* **46**, 1271, 1275, 1276). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 101°. Schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Verseifen mit konz. Kalilauge bei 100° und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 170—185° β-Phenyl-glutarsäure.

β-Phenyl-α-carboxy-glutarsäure-triäthylester $C_{18}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 982). Kp_{25}: 220—224° (Ingold, Powell, *Soc.* **119**, 1980). — Wird durch 1 Mol Natriumäthylat-Lösung beim Erhitzen auf 100° zu ca. 60%, bei mehrtägigem Aufbewahren zu ca. 30% in Zimtsäureäthylester und Malonester gespalten (I., P., *Soc.* **119**, 1978, 1981). Liefert bei der Einw. von Äthylnitrit in Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung mit Kältemischung α-Oximino-β-phenyl-glutarsäure-diäthylester (Harington, *J. biol. Chem.* **64**, 33).

4. ***1-Phenyl-propan-tricarbonsäure-(1.2.2), α-Methyl-α′-phenyl-α-carboxy-bernsteinsäure*** $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

α-Methyl-α′-phenyl-α-carbomethoxy-bernsteinsäure-dinitril, β-Phenyl-α.β-dicyan-isobuttersäure-methylester $C_{13}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von β-Phenyl-α.β-dicyan-propionsäure-methylester mit überschüssigem Methyljodid in Natriummethylat-Lösung (Corson, Stoughton, *Am. Soc.* **50**, 2835). — Krystalle (aus Methanol). F: 87—88° (korr.). — Zersetzt sich bei der Destillation unter 5 mm Druck. Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure α-Methyl-α′-phenyl-bernsteinsäure.

1-Phenyl-1.2.2-tricyan-propan $C_{12}H_9N_3 = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot C(CN)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2-Phenyl-1.1.2-tricyan-äthans und Methyljodid in Methanol, anfangs bei Siedetemperatur (Corson, Stoughton, *Am. Soc.* **50**, 2834). — Krystalle (aus Isobutylalkohol). F: 83—84° (korr.). Löslich in Aceton, Eisessig, Äther und Alkohol, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure α-Methyl-α′-phenyl-bernsteinsäure.

5. ***Methyl-[3-carboxy-benzyl]-malonsäure*** $C_{12}H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen des Triäthylesters (Titley, *Soc.* **1928**, 2582). — Krystallpulver. F: 182—183° (Zers.). Löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf 185° β-[3-Carboxy-phenyl]-isobuttersäure.

$CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ / CO_2H (Formel: Benzolring)

Triäthylester $C_{18}H_{24}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation von ω-Chlor-m-toluylsäure-äthylester mit Natrium-methylmalonsäure-diäthylester (Titley, *Soc.* **1928**, 2582). — Kp_{24}: 234°.

5. Tricarbonsäuren $C_{13}H_{14}O_6$.

1. ***1-Phenyl-butan-tricarbonsäure-(2.2.4), α-Benzyl-α-carboxy-glutarsäure, δ-Phenyl-γ.γ-dicarboxy-n-valeriansäure*** $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen des Triäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (v. Braun, Manz, *A.* **468**, 271). — Krystallpulver. F: 166° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, fast unlöslich in Benzol. — Beim Erhitzen im Vakuum entsteht α-Benzyl-glutarsäure.

Triäthylester $C_{19}H_{26}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumbenzylmalonester und β-Jod-propionsäureäthylester oder β-Chlor-propionsäureäthylester auf dem Wasserbad (v. Braun, Manz, *A.* **468**, 270). — Öl. Kp_{13}: 219—221°.

2. ***α-Methyl-α-[2-carboxy-benzyl]-bernsteinsäure*** $C_{13}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lacton der 3.3-Dioxy-4-oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2) (Syst. Nr. 1319) durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Sodalösung (KON, STEVENSON, THORPE, *Soc.* 121, 662). — Mikroskopische Prismen. F: 187° (Zers.).

6. Tricarbonsäuren $C_{15}H_{18}O_6$.

α.α-Diäthyl-α'-phenyl-α'-cyan-bernsteinsäure-dinitril, α.α-Diäthyl-β-phenyl-β.β-dicyan-propionitril $C_{15}H_{15}N_3 = C_6H_5\cdot C(CN)_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CN$. *B.* Man kocht Phenylmalonsäuredinitril in Toluol erst 2 Stdn. mit Natriumamid, dann 20 Stdn. mit Diäthylbromessigsäurenitril (Höchster Farbw., D.R.P. 398948; *C.* 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1258). — F: 74°. Kp_{10}: 190°. — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge α.α-Diäthyl-α'-phenyl-succinimid.

7. Tricarbonsäuren $C_{24}H_{36}O_6$.

Lithobiliensäure $C_{24}H_{36}O_6$, s. untenstehende Formel, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

```
                                    H3C  CH(CH3)·CH2·CH2·CO2H
                          H2C—CH2—C—CH—CH2
                      H3C  |       |         |
HO2C·CH2·CH2·C—CH—CH—CH ...    CH2
                      |              |
            HO2C·HC—CH=CH
```

5. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_{11}H_8O_6$.

β-Phenyl-äthylen-α.α.β-tricarbonsäure $C_{11}H_8O_6 = C_6H_5\cdot C(CO_2H):C(CO_2H)_2$.

β-Phenyl-äthylen-α.α.β-tricarbonsäure-trimethylester $C_{14}H_{14}O_6 = C_6H_5\cdot C(CO_2\cdot CH_3):C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-2-phenyl-äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-trimethylester mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr (KOHLER, CORSON, *Am. Soc.* 45, 1986). — Öl. Kp_{10}: 180—190°. — Gibt bei der Verseifung mit kalter konzentrierter alkoholischer Kalilauge eine flüssige Säure, die bei der Reduktion mit überschüssigem Natriumamalgam bei 40° in 2-Phenyl-äthan-tricarbonsäure-(1.1.2) übergeht.

trans-β-Phenyl-α-cyan-äthylen-α.β-dicarbonsäure, α-Phenyl-α'-cyan-fumarsäure $C_{11}H_7O_4N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \\ \Vert \\ HO_2C\cdot C\cdot CN \end{matrix}$. *B.* Entsteht in mäßiger, mitunter in sehr geringer Ausbeute, wenn man 10 g β-Phenyl-α-cyan-äthylen-α.β-dicarbonsäure-dimethylester mit 10 g Eisessig und 20 cm^3 konz. Schwefelsäure 3 Stdn. auf dem Dampfbad und zum Schluß 5 Min. auf Siedetemperatur erhitzt (KOHLER, CORSON, *Am. Soc.* 45, 1984). — Blättchen mit $2H_2O$ (aus Wasser); wird unterhalb 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 158—160°. Ist im Vakuum sublimierbar. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Methanol und siedendem Wasser, schwer in Chloroform und Äther.

cis-β-Phenyl-α-cyan-äthylen-α.β-dicarbonsäure, α-Phenyl-α'-cyan-maleinsäure $C_{11}H_7O_4N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \\ \Vert \\ NC\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Verseifung von β-Phenyl-α-cyan-äthylen-α.β-dicarbonsäure-dimethylester mit kalter gesättigter methylalkoholischer Kalilauge (KOHLER, CORSON, *Am. Soc.* 45, 1983). — Blaßgelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, mäßig in warmem Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. — Geht beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser in das Anhydrid (Syst. Nr. 2620) über. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in neutraler wäßriger Lösung α-Aminomethyl-α'-phenyl-bernsteinsäure und vermutlich α-Phenyl-α'-carboxy-bernsteinsäure (nachgewiesen als Phenylbernsteinsäure). — $KC_{11}H_6O_4N$. Nadeln (aus Methanol). F: 193—195°. Löslich in Wasser und Methanol.

β-Phenyl-α-cyan-äthylen-α.β-dicarbonsäure-dimethylester $C_{13}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot C(CO_2\cdot CH_3):C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Phenylglyoxylsäuremethylester mit Cyanessigsäuremethylester in siedender Natriummethylat-Lösung oder in Gegenwart von Methylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in Methanol bei Zimmertemperatur (KOHLER, CORSON, *Am. Soc.* 45, 1978, 1982). Aus α-Oxy-α-phenyl-α'-cyan-bernsteinsäure-dimethylester durch Erhitzen mit Eisessig oder mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid oder beim Aufbewahren mit Natriummethylat-Lösung (K., C.). — Prismen (aus Methanol). F: 79—80°. Löslich in Äther und kaltem Methanol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther. —

Entfärbt Permanganat in Aceton. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in der Kälte, Behandlung mit sehr konz. Salzsäure und Veresterung des erhaltenen Öls mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht 2-Phenyl-äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-trimethylester. Liefert beim Verseifen mit kalter konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge α-Phenyl-α'-cyan-maleinsäure. Wird durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Eisessig auf dem Dampfbad und anschließendes kurzes Kochen nur sehr unvollständig unter Bildung von α-Phenyl-α'-cyan-fumarsäure verseift.

2. Tricarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_6$.

1. ***3-Phenyl-propen-(2)-tricarbonsäure-(1.1.3), γ-Phenyl-α-carboxy-glutaconsäure*** $C_{12}H_{10}O_6 = C_6H_5\cdot C(CO_2H):CH\cdot CH(CO_2H)_2$.

γ-Phenyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester $C_{16}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenyl-formyl-essigsäure-äthylester mit Natrium-cyanessigsäure-äthylester in Alkohol (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1782). — Kp_{14}: 200—205°.

2. ***2-Phenyl-propen-(2)-tricarbonsäure-(1.1.3), β-Phenyl-α-carboxy-glutaconsäure*** $C_{12}H_{10}O_6 = HO_2C\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{18}H_{22}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 985; E I 431). Zerlegt man bei der Darstellung des Esters die gelbe Natriumverbindung mit Mineralsäuren, so erhält man einen flüssigen Ester, der beim Aufbewahren gewöhnlich eine gewisse Menge der bei 38° schmelzenden Form ausscheidet und nach dem Ergebnis der Ozonisierung etwas Ester der β-Phenyl-γ-carboxy-glutaconsäure enthält (GIDVANI, KON, WRIGHT, *Soc.* **1932**, 1027, 1030). Dagegen wird bei der Zersetzung der gelben Natriumverbindung mit Benzoesäure nur die feste, bei 38° schmelzende Form erhalten. Das aus dem freien Ester dargestellte Natriumderivat ist praktisch farblos und gibt bei der Zersetzung mit Benzoesäure die bei 38° schmelzende Form.

3-Brom-2-phenyl-propen-(2)-tricarbonsäure-(1.1.3)-triäthylester, γ-Brom-β-phenyl-α-carboxy-glutaconsäure-triäthylester $C_{18}H_{21}O_6Br = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CBr:C(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Bromierung von β-Phenyl-α-carboxy-glutaconsäure-triäthylester (HAERDI, THORPE, *Soc.* **127**, 1245). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriummalonester auf α.β-Dibrom-zimtsäure-äthylester in Äther (H., TH., *Soc.* **127**, 1247). — Kp_{16}: 201—205°. — Entfärbt Permanganat-Lösung, aber nicht Brom in Chloroform. Gibt beim Kochen mit 40%iger wäßriger oder 33%iger alkoholischer oder methylalkoholischer Kalilauge Phenacylmalonsäure; bei der Hydrolyse mit 60%iger Kalilauge entsteht γ-Phenyl-butyrolacton-α.β-dicarbonsäure (Syst. Nr. 2621).

3. ***3-Phenyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2)*** $C_{12}H_{10}O_6 =$

$$C_6H_5\cdot HC\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H)_2\\ |\\ CH\cdot CO_2H\end{matrix}\right.$$

Triäthylester $C_{18}H_{22}O_6 = C_6H_5\cdot C_3H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-äthylester mit Natriummalonester in Alkohol (HAERDI, THORPE, *Soc.* **127**, 1246). — Kp_{16}: 208—211°. — Bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge entsteht γ-Phenyl-butyrolacton-α.β-dicarbonsäure (Syst. Nr. 2621).

3. Tricarbonsäuren $C_{13}H_{12}O_6$.

2-Phenyl-buten-(1)-tricarbonsäure-(1.3.3)-triäthylester, α-Methyl-β-phenyl-α-carboxy-glutaconsäure-triäthylester $C_{19}H_{24}O_6 = CH_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. a. GIDVANI, KON, WRIGHT, *Soc.* **1932**, 1030.

Fester α-Methyl-β-phenyl-α-carboxy-glutaconsäure-triäthylester $C_{19}H_{24}O_6 = CH_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 432). Monoklin prismatisch (JOHNSEN, *A.* **428**, 41). Kp_{12}: 210—211°; Kp_{20}: 225—226° (FEIST, *A.* **428**, 41). — Liefert bei längerer Einw. von starkem Ozon in Essigester ein Perozonid $C_{19}H_{24}O_{13}$ (s. u.) (F., *A.* **428**, 42). Bei der Behandlung mit alkoh. Kalilauge entsteht neben viel trans-α-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure (S. 645) in geringerer Menge cis-γ-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure (S. 645) (F.; GIDVANI, KON, *Soc.* **1932**, 2444, 2448); daneben erhält man mitunter cis-α-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure (S. 645) (G., K.).

Perozonid $C_{19}H_{24}O_{13}$. *B.* s. o. — Gelbliches Öl. Löslich in warmem Wasser mit saurer Reaktion (FEIST, *A.* **428**, 43). — Reduziert in der Wärme Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Bei 1½-stdg. Erwärmen mit Wasser bilden sich Benzoesäure, Methylmalonsäure, wenig Oxalsäure, Kohlendioxyd, Wasserstoffperoxyd und andere Produkte. Wird

durch konz. Schwefelsäure mit roter Farbe gelöst und nach einigen Sekunden unter Wärmeentwicklung und Verkohlung zersetzt. Gibt mit Silbernitrat einen in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Flüssiger α-Methyl-β-phenyl-α-carboxy-glutaconsäure-triäthylester $C_{19}H_{24}O_6$ $=CH_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 432). Kp_{766}: 355°; Kp_{22}: 220°; Kp_{12}: 210° (FEIST, *A.* **428**, 41). — Reagiert mit schwachem Ozon in Hexan sehr langsam unter Bildung eines Ozonids $C_{19}H_{24}O_9$ (Krystalle; F: 144°) (F.). Beim Behandeln mit starkem Ozon in Essigester entsteht ein öliges, in kaltem Wasser (mit saurer Reaktion) lösliches Perozonid, das sich bei längerer Einw. von Wasser unter Bildung von Bernsteinsäure (aus beigemengtem Äthantetracarbonsäureester?), Benzoesäure, Oxalsäure und Methylmalonsäure-diäthylester, Kohlendioxyd und Wasserstoffperoxyd zersetzt; die goldgelbe Lösung des Perozonids in konz. Schwefelsäure färbt sich nach einigen Sekunden unter Gasentwicklung dunkelrot (F.). Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge in der Hauptsache cis-γ-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure (S. 645) neben wenig trans-α-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure (S. 645) (F.; GIDVANI, KON, *Soc.* **1932**, 2444).

4. Tricarbonsäuren $C_{14}H_{14}O_6$.

2-Methyl-2-benzyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)-diamid-(1.3) $C_{14}H_{16}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2$, CH_3 > C < $C(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$, $CH\cdot CO\cdot NH_2$ (Ring). *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 3-Methyl-3-benzyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-imid mit etwas mehr als 2 Mol wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* **121**, 1830). — Prismen (aus Essigester). F: 197° (Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 180° cis-1-Methyl-1-benzyl-2.3-dicyan-cyclopropan [nachgewiesen als cis-1-Methyl-1-benzyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)] und trans-1-Methyl-1-benzyl-2.3-dicyan-cyclopropan.

2-Methyl-2-benzyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)-amid-(1)-dinitril-(1.3), 2-Methyl-2-benzyl-1.3-dicyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-amid $C_{14}H_{13}ON_3$ = $C_6H_5\cdot CH_2$, CH_3 > C < $C(CN)\cdot CO\cdot NH_2$, $CH\cdot CN$ (Ring). *B.* Bei kurzem Kochen von 3-Methyl-3-benzyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-imid mit 1 Mol 10%iger Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* **121** 1830). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 123,5°. — Liefert bei der Hydrolyse mit wäßr. Kalilauge γ-Methyl-γ-benzyl-butyrolacton-α.β-dicarbonsäure.

5. Tricarbonsäuren $C_{15}H_{16}O_6$.

2-Methyl-1-[3.5-dimethyl-4-carboxy-phenyl]-propen-(1)-dicarbonsäure-(1.3), β-Methyl-γ-[3.5-dimethyl-4-carboxy-phenyl]-glutaconsäure $C_{15}H_{16}O_6$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt der H 18, 411 beschriebenen Verbindung $C_{15}H_{16}O_6$ aus Isodehydracetsäure-äthylester zu (FEIST, *A.* **433**, 51).

$HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C(CO_2H):C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Formel: CH_3-Gruppen in 3- und 5-Stellung)

— *B.* Neben dem Monoäthylester (S. 719) und anderen Verbindungen bei raschem Versetzen von 5 g Isodehydracetsäure-äthylester mit einer Lösung von 13 g Kaliumhydroxyd in 4,5 cm³ Wasser bei 100° und 10 Min. langem Erwärmen (FEIST, *A.* **345** [1906], 96; **433**, 52, 56, 58; vgl. ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, *A.* **259** [1890], 158). — Nadeln (aus Wasser). F: 234° (F., *A.* **345**, 96). Fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser (A., B., K.). — Liefert bei der Ozonspaltung in Chloroform oder Essigester oder in neutraler wäßriger Lösung 2.6-Dimethyl-terephthalsäure, wenig Essigsäure und andere Produkte, bei der Ozonspaltung in Essigester auch geringe Mengen Aceton (F., *A.* **433**, 58). 2.6-Dimethyl-terephthalsäure entsteht auch bei der Oxydation mit wäßr. Permanganat-Lösung (F., *A.* **433**, 60). Liefert mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur einen Monomethylester (s. u.) und andere Produkte, bei Siedetemperatur sehr geringe Mengen eines Dimethylesters(?) (Säulen; F: 139—140°) (F., *A.* **433**, 57, 58). Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad unter etwas vermindertem Druck entsteht der Trimethylester (F., *A.* **433**, 57).

Monomethylester $C_{16}H_{18}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C(CO_2\cdot CH_3):C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C(CO_2H):C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von β-Methyl-γ-[3.5-dimethyl-4-carboxy-phenyl]-glutaconsäure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (FEIST, *A.* **433**, 57). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 171°, wird wieder fest und schmilzt erneut bei 228°.

Trimethylester $C_{18}H_{22}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C(CO_2\cdot CH_3):C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (vgl. H 18, 411). *B.* Aus β-Methyl-γ-[3.5-dimethyl-4-carboxy-phenyl]-glutaconsäure durch Behan-

deln des Silbersalzes mit Methyljodid (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, *A.* **259** [1890], 163; FEIST, *A.* **345** [1906], 98) oder besser durch Erwärmen des trockenen Natriumsalzes mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad unter etwas vermindertem Druck (F., *A.* **433**, 57). — Säulen (aus Äther oder Äther + Petroläther). F: 71° (A., B., K.). $Kp_{1,5}$: 190—210°; Kp_8: 210—220° (F., *A.* **433**, 57). — Gibt mit Ozon in Cyclohexan ein Ozonid $C_{18}H_{22}O_9$ (s. u.) (F., *A.* **433**, 62).

Ozonid $C_{18}H_{22}O_9$. *B.* s. o. — Schweres, gelbes, leicht brennbares Öl (FEIST, *A.* **433**, 62). — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von 3.5-Dimethyl-4-carbomethoxy-phenylglyoxylsäure-methylester. Dieser entsteht auch (neben Acetessigsäuremethylester) bei mehrtägiger Einw. von Wasser.

Monoäthylester, β-Methyl-γ-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-phenyl]-glutaconsäure $C_{17}H_{20}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C(CO_2H):C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* s. S. 718 bei β-Methyl-γ-[3.5-dimethyl-4-carboxy-phenyl]-glutaconsäure. — Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol); gibt das Wasser bei 112° noch nicht ab. F: 175° (FEIST, *A.* **433**, 56). Schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Fällungsreaktionen: F. — Silbersalz $Ag_2C_{17}H_{18}O_6$.

6. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_{13}H_8O_6$.

Naphthalin-tricarbonsäure-(1.2.7) $C_{13}H_8O_6$, Formel I. *B.* Durch 10-tägiges Erwärmen von 1.2.7-Trimethyl-naphthalin (E II 5, 470) mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung auf 60° (RUZICKA, Mitarb., *A.* **471**, 37). — Schwer krystallisierbar.

Trimethylester $C_{16}H_{14}O_6 = C_{10}H_5(CO_2\cdot CH_3)_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 153—154° (RUZICKA, Mitarb., *A.* **471**, 37), 152—153° (R., VAN VEEN, *R.* 48, 1023).

Triäthylester $C_{19}H_{20}O_6 = C_{10}H_5(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 80—81° (RUZICKA, Mitarb., *A.* **471**, 38).

2. Tricarbonsäuren $C_{15}H_{12}O_6$.

1.6-Dimethyl-naphthalin-tricarbonsäure-(2.4.7) $C_{15}H_{12}O_6$, Formel II. *B.* Durch Oxydation von 1.6-Dimethyl-2(oder 4)-acetyl-naphthalin-dicarbonsäure-(4.7 oder 2.7) mit Permanganat in Sodalösung bei ca. 80° (FEIST, JANSSEN, CHEN, *B.* **60**, 207). — Nadeln (aus Methanol); enthält nach dem Trocknen im Vakuum bei 57° 1 H_2O, bei 100° $^1/_2$ H_2O; wird bei 140° im Vakuum wasserfrei und ist dann sehr hygroskopisch. F: 360°. — Silbersalz $Ag_3C_{15}H_9O_6$. Verfärbt sich rasch.

Diäthylester $C_{19}H_{20}O_6 = (CH_3)_2C_{10}H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 1.6-Dimethyl-2(oder 4)-acetyl-naphthalin-dicarbonsäure-(4.7 oder 2.7)-diäthylester mit 31%iger Salpetersäure in wenig Chloroform, neben anderen Produkten (FEIST, JANSSEN, CHEN, *B.* **60**, 207). — Krystalle. F: 231—232°. Unlöslich in Methanol und Alkohol, löslich in Aceton und Tetrachlorkohlenstoff.

Triäthylester $C_{21}H_{24}O_6 = (CH_3)_2C_{10}H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus der Säure durch Behandeln mit alkoh. Salzsäure oder Schwefelsäure oder durch Umsetzen des Silbersalzes mit Äthyljodid (FEIST, JANSSEN, CHEN, *B.* **60**, 207). — Nadeln. F: 75—76°.

I. (HO_2C, CO_2H, CO_2H) II. (CH_3, HO_2C, CH_3, CO_2H, CO_2H) III. (HO_2C, CO_2H, $CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$)

7. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6$.

1.3-Diphenyl-butan-tricarbonsäure-(1.2.4), α.β'-Diphenyl-β-carboxy-adipinsäure $C_{19}H_{18}O_6 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende 1.3-Diphenyl-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)*** $C_{19}H_{18}O_6 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form bei etwa 30-stdg. Kochen von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem 1.3-Diphenyl-1.2.4-tricyan-butan mit 20%igem Barytwasser (HENZE, *J. pr.* [2] **119**, 165, 167). — Krystallwasserhaltige, an der Luft verwitternde Tafeln (aus verd. Alkohol oder wäßr. Aceton). F: 220° (Zers.). Unlöslich in wasserfreien Lösungsmitteln. — Geht bei 220—230° in 2.5-Diphenyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) über. — Die Alkali- und Erdalkalisalze sind leicht löslich in Wasser; das Silbersalz ist ein voluminöser Niederschlag.

Trimethylester $C_{22}H_{24}O_6 = C_6H_5\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (HENZE, *J. pr.* [2] **119**, 166). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 61°.

b) ***Niedrigerschmelzende 1.3 - Diphenyl - butan - tricarbonsäure - (1.2.4)*** $C_{19}H_{18}O_6 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Prismen (aus Wasser). F: 195—196° (Zers.) (HENZE, *J. pr.* [2] **119**, 167). In verd. Alkohol leichter löslich als die höherschmelzende Form, löslich in Wasser. — Bariumsalz. Sehr schwer löslich in Wasser.

1.3-Diphenyl-1.2.4-tricyan-butan, α.β'-Diphenyl-β-cyan-adipinsäure-dinitril $C_{19}H_{15}N_3 = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CH(CN)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. Die sterische Zugehörigkeit der beiden nachstehend beschriebenen Verbindungen ist unbekannt.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus β.δ-Diphenyl-α.γ.δ-tricyan-n-valeriansäure (S. 734) beim Erhitzen auf 160—170° und beim Kochen mit Isoamylacetat oder mit Eisessig unter Zusatz von etwas Zinkacetat neben überwiegenden Mengen der niedrigerschmelzenden Form (HENZE, *J. pr.* [2] **113**, 217; **119**, 163, 164). Neben geringeren Mengen der niedrigerschmelzenden Form beim Kochen der Verbindung $C_{26}H_{22}O_2N_4$ (S. 734) mit Zinkacetat und Eisessig (H., *J. pr.* [2] **113**, 223; **119**, 164). — Prismen (aus Alkohol). F: 228° (H., *J. pr.* [2] **119**, 165). In den meisten Lösungsmitteln schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Form; unlöslich in Säuren und Alkalien. — Gibt bei der Verseifung mit 20%igem Barytwasser höherschmelzende und niedrigerschmelzende α.β'-Diphenyl-β-carboxy-adipinsäure, bei der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge geringe Mengen 2.5-Diphenyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) (H., *J. pr.* [2] **113**, 219; **119**, 165).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. Entsteht ferner bei kurzem Kochen von β.δ-Diphenyl-α.γ.δ-tricyan-n-valeriansäure (S. 734) mit 10%iger alkoholischer Natronlauge und beim Kochen eines bei dieser Reaktion erhaltenen Nebenprodukts mit Zinkacetat und Eisessig (HENZE, *J. pr.* [2] **119**, 163). — Nadeln (aus Äther oder Methanol). F: 183°. Sehr schwer löslich in Äther. Unlöslich in Säuren und Alkalien. — Verhält sich bei der Verseifung wie die höherschmelzende Form.

8. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6$.

4-[2-Carboxy-benzyl]-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-[2-Carboxy-benzyl]-naphthalsäure $C_{20}H_{14}O_6$, Formel III auf S. 719. *B.* Beim Kochen von 4-[2-Carboxy-benzoyl]-naphthalsäure mit Zinkstaub, Natronlauge und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung (LORRIMAN, *Am. Soc.* **47**, 215). — F: 266°. Löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in heißem Aceton, unlöslich in Benzol und Alkohol.

9. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_{22}H_{16}O_6$.

Triphenylmethan - tricarbonsäure - (2.2'.2'') $C_{22}H_{16}O_6 = CH(C_6H_4\cdot CO_2H)_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 2'.2''-Dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) mit Permanganat in Sodalösung (WEISS, KORCZYN, *M.* **45**, 212). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 303° (unter Dunkelfärbung). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder bei aufeinanderfolgendem Kochen mit Thionylchlorid und mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff Trimethylen-triphenylmethantriketon (Formel IV; E II 7, 846).

Trimethylester $C_{25}H_{22}O_6 = CH(C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther + Methanol (WEISS, KORCZYN, *M.* **45**, 213). — Krystalle (aus Benzol). F: 170°.

2. Tricarbonsäuren $C_{26}H_{24}O_6$.

2.3.4-Triphenyl-3-cyan-pentan-dicarbonsäure-(1.5), β.γ.β'-Triphenyl-γ-cyan-pimelinsäure $C_{26}H_{23}O_4N = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot C(C_6H_5)(CN)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der H 9, 583 beschriebenen Verbindung $C_{26}H_{23}O_4N$ aus Zimtsäureäthylester zu (AVERY, *Am. Soc.* **50**, 2518). — *B.* Durch Kochen von 1.2.6-Triphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester oder -äthylester mit Kaliumhydroxyd in ca. 90%igem Alkohol (A.). — Alkoholhaltige Prismen (aus verd. Alkohol); wird beim Trocknen amorph. F: 218° bis 219° (korr.).

Dimethylester $C_{28}H_{27}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von $\beta.\gamma.\beta'$-Triphenyl-γ-cyan-pimelinsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (AVERY, *Am. Soc.* **50**, 2518). — Nadeln (aus Methanol). F: 108,2° (korr.).

Diäthylester $C_{30}H_{31}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(C_6H_5)(CN) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (AVERY, *Am. Soc.* **50**, 2518). — Nadeln. F: 102,5° (korr.). — Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung 1.2.6-Triphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (A., *Am. Soc.* **50**, 2517).

IV. OC CO CH CO V. HO_2C CO_2H CO_2H

10. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_{23}H_{12}O_6$.

Perylen-tricarbonsäure-(3.4.9) $C_{23}H_{12}O_6$, Formel V. *B.* Durch Erhitzen von 3.4.9-Tricyan-perylen mit 15%iger methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 140—150° (ZINKE, Mitarb., *M.* **50**, 85). Bei 35-stdg. Erhitzen des Kaliumsalzes der Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10) mit 12%iger Kalilauge im Autoklaven auf 190—200° (I. G. Farbenind., D.R.P. 486491; *Frdl.* **16**, 1396). — Löst sich in heißer sehr verdünnter Natronlauge; beim Abkühlen der Lösung scheidet sich ein krystallines Natriumsalz aus; gibt ein orangebraunes Silbersalz und ein ziegelrotes, krystallinisches Pyridinsalz (Z., Mitarb.). Bildet gelbe, in wäßr. Lösung grün fluorescierende Alkalisalze und ein braunes Imid, dessen Kaliumsalz in Wasser mit roter Farbe löslich ist (I. G. Farbenind.).

Triäthylester $C_{29}H_{24}O_6 = C_{20}H_9(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Perylen-tricarbonsäure-(3.4.9) und Äthyljodid im Rohr im Wasserbad (ZINKE, Mitarb., *M.* **50**, 85). — Gelbe Blättchen (aus Xylol). Schmilzt unscharf bei 252°. Löslich in Xylol mit goldbrauner Farbe und tiefgrüner Fluorescenz.

Trinitril, 3.4.9-Tricyan-perylen $C_{23}H_9N_3 = C_{20}H_9(CN)_3$. *B.* Durch Kochen von 3.4.9-Tribrom-perylen mit Kupfer(I)-cyanid in Chinolin (ZINKE, Mitarb., *M.* **50**, 81, 84). — Nicht rein erhalten. Dunkelbraune Nadeln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad die Verbindung der Formel VI (Syst. Nr. 4446).

VI. O CO CO CO NH SO_2 VII. HO_2C CO_2H $C_6H_5 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$

2. Tricarbonsäuren $C_{26}H_{18}O_6$.

4-[2-Carboxy-benzhydryl]-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-[2-Carboxy-benzhydryl]-naphthalsäure, Phenyl-[2-carboxy-phenyl]-[4.5-dicarboxy-naphthyl-(1)]-methan $C_{26}H_{18}O_6$, Formel VII. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-3-[4.5-dicarboxy-naphthyl-(1)]-phthalid mit Zinkstaub, Natronlauge und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung (LORRIMAN, *Am. Soc.* **47**, 213, 214). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 206° unter Anhydridbildung. — Liefert bei der Destillation mit überschüssigem Bariumhydroxyd Diphenyl-α-naphthyl-methan. [KOBEL]

D. Tetracarbonsäuren.

1. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_7H_6O_8$.

1. ***Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)*** $C_7H_6O_8 = H_2C\langle{C(CO_2H)_2 \atop C(CO_2H)_2}$ (H 990).

B. Neben anderen Produkten bei längerem Erwärmen von 1.2-Bis-oxymethyl-cyclopropan-

dicarbonsäure-(1.2)-monolacton (Syst. Nr. 2624) mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (FEOFILAKTOW, Ж. 61, 1172, 1175, 1176; C. 1930 I, 1471). Neben 1.2-Bis-oxymethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-monolacton durch Erwärmen von 3.3′-Methylen-bis-[4.5-dioxo-2.3.4.5-tetrahydro-furan] $\begin{matrix} OC{-}CO \\ | \quad\; \\ O{\cdot}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH\!<\!\!\begin{matrix} CO{-}CO \\ \quad\; | \\ CH_2{\cdot}O \end{matrix}$ (Syst. Nr. 2797) mit Silberoxyd in Wasser auf dem Wasserbad (F.). — Krystalle (aus Salzsäure). F: 214° (Zers.) bei schnellem Erhitzen (F.), 210—212° (Zers.) (LENNON, PERKIN, Soc. 1928, 1525). Sehr leicht löslich in Wasser (F.).

Tetraäthylester $C_{15}H_{22}O_8 = C_3H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$ (H 990). *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus 1.3-Dibrom-propan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-tetraäthylester beim Kochen mit Natriummalonester, mit der Natriumverbindung des Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylesters oder, in guter Ausbeute, mit 1 Mol β-Naphthol und 2 Mol Natriumäthylat-Lösung (LENNON, PERKIN, Soc. 1928, 1515, 1519, 1522, 1524). — D_4^{57}: 1,117; D_4^{66}: 1,104; D_4^{77}: 1,096; $D_4^{93,9}$: 1,090 (SUGDEN, WILKINS, Soc. 1927, 144). Oberflächenspannung bei 76°: 29,08, bei 97°: 27,08, bei 122°: 24,75, bei 152°: 21,93 dyn/cm (S., W.). Parachor: S., W.; MUMFORD, PHILLIPS, Soc. 1929, 2115. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, C. r. 181, 657.

2. ***Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3)*** $C_7H_6O_8 = \begin{matrix} HO_2C \\ HO_2C \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH{\cdot}CO_2H \\ | \\ CH{\cdot}CO_2H \end{matrix}$.

a) ***Rechtsdrehende trans-Form*** $C_7H_6O_8 = C_3H_2(CO_2H)_4$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven trans-Form mit Hilfe von Brucin in Wasser (ING, PERKIN, Soc. 125, 1824). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 195—196° unter Übergang in trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3). $[\alpha]_D^{18}$: +106,5° (Wasser; c = 0,6). — Brucinsalz $4C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_7H_6O_8 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{18}$: —43,0° (Chloroform; c = 0,8).

b) ***Inakt. trans-Form*** $C_7H_6O_8 = C_3H_2(CO_2H)_4$ (H 990). *B.* Durch Verseifung des Tetramethylesters oder des Tetraäthylesters mit siedender Salzsäure (ING, PERKIN, Soc. 125, 1824). — Schmilzt wasserfrei bei 198—200° (Zers.). — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in optisch-aktive Komponenten spalten. Wird beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 150—160° nicht verändert.

Tetramethylester $C_{11}H_{14}O_8 = C_3H_2(CO_2 \cdot CH_3)_4$ (H 991). *B.* Entsteht bei der Einw. von Natrium-malonsäuredimethylester auf racem. Dibrombernsteinsäure-dimethylester als einziges Reaktionsprodukt (ING, PERKIN, Soc. 125, 1815, 1823). Zur Bildung durch Einw. von Natrium-malonsäure-dimethylester auf Mesodibrombernsteinsäure-dimethylester (Dimethylester der hochschmelzenden α.α′-Dibrom-bernsteinsäure) (H 991, Z. 4 v. o.) vgl. I., P. — F: 85°.

Tetraäthylester $C_{15}H_{22}O_8 = C_3H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. *B.* Wird bei der Einw. von Natriummalonester auf racem. Dibrombernsteinsäure-diäthylester als einziges Reaktionsprodukt, bei Anwendung von Mesodibrombernsteinsäurediäthylester neben anderen Produkten erhalten (ING, PERKIN, Soc. 125, 1815, 1823). — Öl. Kp_{11}: 187°.

1-Cyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester $C_{13}H_{17}O_6N = \begin{matrix} C_2H_5{\cdot}O_2C \\ NC \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH{\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5 \\ | \\ CH{\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Entsteht in erheblichen Mengen bei der Kondensation von racem. Dibrombernsteinsäurediäthylester mit Natriumcyanessigester in Alkohol unter Kühlung (ING, PERKIN, Soc. 125, 1825). — Öl. Kp_{18}: 200—205°. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure inaktive trans-Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3).

2. Tetracarbonsäuren $C_8H_8O_8$.

1. ***Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)*** $C_8H_8O_8 = \begin{matrix} H_2C{-}C(CO_2H)_2 \\ | \qquad | \\ H_2C{-}C(CO_2H)_2 \end{matrix}$ (H 991).
B. Der nicht näher beschriebene Tetraäthylester entsteht aus 1.4-Dibrom-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester als einziges Reaktionsprodukt beim Kochen mit Butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester in Natriumäthylat-Lösung, neben anderen Produkten beim Kochen mit Malonester oder Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester in Natriumäthylat-Lösung; man erhält die freie Säure durch mehrstündiges Kochen des Esters mit verd. Salzsäure (LENNON, PERKIN, Soc. 1928, 1515, 1522, 1523). — Gibt beim Erhitzen auf 180°, Kochen des Reaktionsprodukts mit Acetylchlorid und Behandeln des entstandenen Anhydrids mit siedendem Wasser cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (L., P.).

2. ***Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4)*** $C_8H_8O_8 = H_2C\langle{}^{CH(CO_2H)}_{CH(CO_2H)}\rangle C\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$.

Tetramethylester $C_{12}H_{16}O_8 = C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_4$.

a) Feste Form. *B.* Neben der flüssigen Form und anderen Verbindungen bei der Kondensation von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem α.α'-Dibrom-glutarsäure-dimethylester mit Natriummalonsäure-dimethylester in siedendem Alkohol oder besser in siedendem Benzol (Ing, Perkin, *Soc.* **127**, 2395). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 78°. — Liefert beim Verseifen mit kalter methylalkoholischer Kalilauge und Erhitzen der erhaltenen Tetracarbonsäure auf 150° höherschmelzende Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3) (I., P., *Soc.* **127**, 2397, 2398).

b) Flüsssige Form. *B.* s. bei der festen Form. — Kp_{13}: 193—195° (Ing, Perkin, *Soc.* **127**, 2395). — Liefert beim Verseifen und nachfolgenden Erhitzen viel niedrigerschmelzende und wenig höherschmelzende Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3) (I., P., *Soc.* **127**, 2398).

Tetraäthylester $C_{16}H_{24}O_8 = C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$ (Gemisch von Stereoisomeren). *B.* Neben 1-Brom-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester beim Behandeln eines Gemisches aus dl- und meso-α.α'-Dibrom-glutarsäure-diäthylester mit Natriummalonester in Alkohol, zuletzt auf dem Dampfbad (Ing, Perkin, *Soc.* **127**, 2394). — Öl. Kp_{12}: 195—198°. Liefert beim Kochen mit Salzsäure höherschmelzende und niedrigerschmelzende Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3).

Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4)-amid-(1) $C_8H_9O_7N = H_2C\langle{}^{CH(CO_2H)}_{CH(CO_2H)}\rangle C\langle{}^{CO \cdot NH_2}_{CO_2H}$ (Gemisch von Stereoisomeren). *B.* Beim Behandeln von 1-Cyan-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester mit kalter alkoholischer Kalilauge (Ing, Perkin, *Soc.* **127**, 2396). — $K_3C_8H_6O_7N$.

1-Cyan-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.4)-trimethylester $C_{11}H_{13}O_6N = H_2C\langle{}^{CH(CO_2 \cdot CH_3)}_{CH(CO_2 \cdot CH_3)}\rangle C\langle{}^{CN}_{CO_2 \cdot CH_3}$.

a) Feste Form. *B.* Neben überwiegenden Mengen der flüssigen Form bei der Kondensation von racem. oder meso-α.α'-Dibrom-glutarsäure-dimethylester mit Natrium-cyanessigsäuremethylester in Alkohol, zuletzt bei Siedetemperatur (Ing, Perkin, *Soc.* **127**, 2396). — Prismen (aus Äther). F: 111—112°.

b) Flüssige Form. *B.* s. o. — Kp_{12}: 185—190° (Ing, Perkin, *Soc.* **127**, 2396).

1-Cyan-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester $C_{14}H_{19}O_6N = H_2C\langle{}^{CH(CO_2 \cdot C_2H_5)}_{CH(CO_2 \cdot C_2H_5)}\rangle C\langle{}^{CN}_{CO_2 \cdot C_2H_5}$ (Gemisch von Stereoisomeren). *B.* Beim Behandeln eines Gemisches aus racem. und meso-α.α'-Dibrom-glutarsäure-diäthylester mit Cyanessigsäureäthylester in Natriumäthylat-Lösung, zuletzt bei Siedetemperatur (Ing, Perkin, *Soc.* **127**, 2396). — Kp_{20}: 210—215°. — Liefert bei der Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge das Trikaliumsalz des Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4)-amids-(1). Beim Kochen mit Salzsäure entstehen höherschmelzende und niedrigerschmelzende Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3).

3. ***3-Methyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)*** $C_8H_8O_8 = CH_3 \cdot HC\langle{}^{C(CO_2H)_2}_{C(CO_2H)_2}$.

Tetraäthylester $C_{16}H_{24}O_8 = CH_3 \cdot C_3H(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$ (H 992). Zur Bildung durch Einw. von Brom auf die Dinatriumverbindung des Äthylidendimalonsäure-tetraäthylesters vgl. Goss, Ingold, Thorpe, *Soc.* **123**, 3354. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure die drei stereoisomeren 3-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäuren-(1.2) vom Schmelzpunkt 108°, 147° und 195° (S. 516, 517).

3. Tetracarbonsäuren $C_9H_{10}O_8$.

1. ***Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)*** $C_9H_{10}O_8 = {}^{H_2C \cdot C(CO_2H)_2}_{H_2C \cdot C(CO_2H)_2}\rangle CH_2$ (H 992). *B.* Bei der Bildung aus Butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester (H 992) läßt sich Methylenjodid durch Methylenbromid ersetzen (Perkin, Scarborough, *Soc.* **119**, 1404).

2. ***Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)*** $C_9H_{10}O_8 = {}^{H_2C \cdot CH(CO_2H)}_{H_2C \cdot CH(CO_2H)}\rangle C(CO_2H)_2$.

Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-dimethylester-(2.5) $C_{11}H_{14}O_8 = {}^{H_2C \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)}_{H_2C \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)}\rangle C(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. Salzsäure auf 1-Cyan-cyclopentan-

tricarbonsäure-(1.2.5)-trimethylester in der Kälte (BERNTON, ING, PERKIN, *Soc.* **125**, 1500). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 114—115°. Löslich in Äther.

Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-tetramethylester $C_{13}H_{18}O_8 = C_5H_6(CO_2\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Behandeln von festem oder flüssigem α.α'-Dibrom-adipinsäure-dimethylester mit Natriummalonsäure-dimethylester in Methanol, zuletzt bei Siedetemperatur (BERNTON, ING, PERKIN, *Soc.* **125**, 1497). — Krystalle (aus Methanol). F: 82—84°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Ligroin. — Gibt bei der Hydrolyse mit methylalkoholischer Kalilauge Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 184—185°, bei der Hydrolyse mit siedender konzentrierter Salzsäure außerdem Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 169—170°.

Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-tetraäthylester $C_{17}H_{26}O_8 = C_5H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Beim Kochen von niedrigerschmelzendem oder höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäurediäthylester mit Natriummalonester in Alkohol (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **119**, 1397; BERNTON, ING, PERKIN, *Soc.* **125**, 1496). — Öl. Kp_{23}: 214—216° (P., R.); Kp_{16}: 209—211° (B., I., P.). Löslich in Methanol. — Gibt bei der Hydrolyse mit methylalkoholischer Kalilauge Cyclopentantricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 184—185° (P., R.; B., I., P.).

1-Cyan-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.5)-trimethylester $C_{12}H_{15}O_6N$ =
$H_2C\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)$ / $H_2C\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)$ $>C<$ $CO_2\cdot CH_3$ / CN. *B.* Beim Behandeln von höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-dimethylester oder von niedrigerschmelzendem α.α'-Dijod-adipinsäure-dimethylester mit Natriumcyanessigsäure-methylester in Methanol, zuletzt bei Siedetemperatur (BERNTON, ING, PERKIN, *Soc.* **125**, 1498, 1500). — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (BARKER). F: 83—84°. Kp_{12}: 192—196°. — Bei Einw. von konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-dimethylester-(2.5). Gibt bei der Hydrolyse mit siedender konzentrierter Salzsäure Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 184—185° und vom Schmelzpunkt 169—170°.

3. ***Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)*** $C_9H_{10}O_8$ =
$H_2C<$ $CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H$ / $CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H$ (cis-cis-cis-cis-Form). Zur Konstitution und Konfiguration vgl. ALDER, SCHNEIDER, *A.* **524** [1936], 191. — *B.* Durch Oxydation von [3.6-Methylen-Δ^4-tetrahydrophthalsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 2478) mit alkal. Permanganat-Lösung bei 0° (FARMER, WARREN, *Soc.* **1929**, 907). — Prismen. Schmilzt bei 181—182° unter Anhydridbildung (F., W.).

Tetraäthylester $C_{17}H_{26}O_8 = C_5H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{14}: 226° (FARMER, WARREN, *Soc.* **1929**, 907).

4. ***1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(1)*** $C_9H_{10}O_8$ =
$HO_2C\cdot HC$ / $HO_2C\cdot HC$ $>C(CH_3)\cdot CH(CO_2H)_2$.

1-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-cyanessigsäure-(1)-trimethylester $C_{12}H_{15}O_6N$ = $(CH_3\cdot O_2C)_2C_3H_2(CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Natriumcyanessigsäuremethylester auf 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester in Methanol (GOSS, INGOLD, *Soc.* **1928**, 1273). — Kp_{20}: 200°. — Liefert bei der Einw. von überschüssiger Natriummethylat-Lösung höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden 3-Amino-1-methyl-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-tricarbonsäure-(2.4.5)-trimethylester bzw. 5-Amino-2-methyl-cyclopentadien-(1.4)-tricarbonsäure-(1.3.4)-trimethylester (Syst. Nr. 1368a) sowie eine gegen heiße Salzsäure sehr beständige Verbindung vom Schmelzpunkt 186°.

5. ***Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diessigsäure-(2.3)*** $C_9H_{10}O_8$ =
$HO_2C\cdot CH_2\cdot HC$ / $HO_2C\cdot CH_2\cdot HC$ $>C(CO_2H)_2$.

1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-diessigsäure-(2.3)-triäthylester $C_{15}H_{21}O_6N$ = $(C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2)_2C_3H_2(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben trans-trans-Muconsäurediäthylester beim Kochen von festem β.β'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester mit Natrium-cyanessigsäure-äthylester in Alkohol (FARMER, *Soc.* **123**, 3333, 3336). — Ziemlich viscoses Öl. Kp_{21}: 222°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Butyrolacton-β.γ-diessigsäure (?)
H_2C—$CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / $OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?) (Syst. Nr. 2621).

4. Tetracarbonsäuren $C_{10}H_{12}O_8$.

1. ***Cyclohexan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)*** $C_{10}H_{12}O_8$, Formel I. *B.* Durch Einw. von alkal. Permanganat-Lösung auf [3.6-Äthylen-Δ^4-tetrahydrophthalsäure]-anhydrid (Formel II; Syst. Nr. 2478) bei 0° (FARMER, WARREN, *Soc.* **1929**, 907). Man kocht [3.6-Dicarbäthoxy-Δ^4-tetrahydrophthalsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 2622) mit Wasser, verdünnt mit Alkohol, hydriert in Gegenwart von kolloidalem Palladium und behandelt das Reaktionsprodukt mit siedender verdünnter Salzsäure (F., W., *Soc.* **1929**, 905; vgl. DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2088; I. G. Farbenind., D.R.P. 526168; *Frdl.* **17**, 417). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: ca. 168° (Zers.) (F., W.). — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid das entsprechende Dianhydrid (Syst. Nr. 2797) (F., W.).

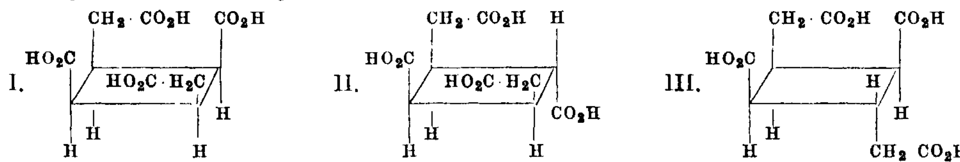
I. $H_2C<\overset{CH(CO_2H)}{}CH\cdot CO_2H$ / $H_2C-CH(CO_2H)-CH\cdot CO_2H$ II. $HC\!=\!HC$, $CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH$, $CH\cdot CO>O<CO\cdot CH$

Tetraäthylester $C_{18}H_{28}O_8 = C_6H_8(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. Öl. Kp_{15}: 238° (FARMER, WARREN, *Soc.* **1929**, 906).

2. ***Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4)*** $C_{10}H_{12}O_8 = HO_2C\cdot CH_2\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(CO_2H)\\CH(CO_2H)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution und Konfiguration der nachfolgend beschriebenen Verbindungen vgl. INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1778.

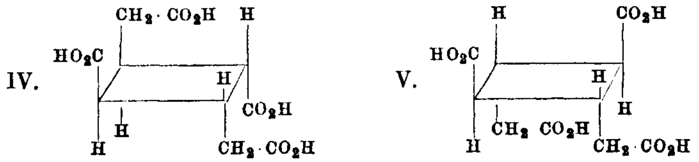
a) Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 234° (α-Säure) (H 993). Wird von INGOLD, PERREN, THORPE (*Soc.* **121**, 1778) als Cyclobutan-dicarbonsäure-($1^c.3^c$)-diessigsäure-($2^c.4^c$) (Formel I) aufgefaßt. — *B.* Beim Behandeln des [Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4)]-dianhydrids vom Schmelzpunkt 235° mit warmer Natronlauge (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1789). — Geht bei längerem Kochen mit Salzsäure oder Eisessig teilweise in die β-Säure (s. u.) über. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid das Dianhydrid vom Schmelzpunkt 235° zurück.

b) Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 197° bis 198° (β-Säure) (H 993). Wird von INGOLD, PERREN, THORPE (*Soc.* **121**, 1778) als Cyclobutan-dicarbonsäure-($1^c.3^t$)-diessigsäure-($2^c.4^c$) (Formel II) aufgefaßt. — *B.* Aus der α-Säure (s. o.) bei längerem Kochen mit Salzsäure oder Eisessig (I., P., TH., *Soc.* **121**, 1789). — Ist gegen siedende 20%ige Salzsäure beständig; geht aber bei 5-stdg. Erhitzen mit 30%iger Salzsäure auf 200° in die ε-Säure (s. u.) über. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid das Dianhydrid vom Schmelzpunkt 235°.



c) Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 186° (γ-Säure) [H 994 als Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3 oder 1.2)-diessigsäure-(2.4 oder 3.4) beschrieben]. Zur Konstitution der Säure und des Ausgangsmaterials und zur Auffassung als Cyclobutan-dicarbonsäure-($1^c.3^c$)-diessigsäure-($2^c.4^t$) (Formel III) vgl. INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1778, 1779. — F: 186° (I., P., TH., *Soc.* **121**, 1789). — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180° nicht verändert. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid ein hygroskopisches sirupöses Anhydrid (?).

d) Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 207° (δ-Säure) (H 993). Auffassung als Cyclobutan-dicarbonsäure-($1^c.3^t$)-diessigsäure-($2^c.4^t$) (Formel IV): INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1778. — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180° nicht verändert (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1789). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid ein krystallines, stark hygroskopisches Dianhydrid.



e) Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 223° (ε-Säure). Auffassung als Cyclobutan-dicarbonsäure-($1^c.3^c$)-diessigsäure-($2^t.4^t$) (Formel V): INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1778. — *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen der β-Säure

(S. 725) mit 30%iger Salzsäure im Rohr auf 200° (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1789). — Krystalle (aus Wasser). F: 223°.

3. ***2.2-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)*** $C_{10}H_{12}O_8$ = $H_2C\!<\!{C(CO_2H)_2 \atop C(CO_2H)_2}\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Bei 9-stdg. Kochen des Diamids mit 10%iger Natronlauge (KERR, *Am. Soc.* **51**, 618). Aus Dicyannorpinsäure (s. u.) bei 6-stdg. Kochen mit 20%iger Natronlauge (K., *Am. Soc.* **51**, 619). — Krystalle (aus Aceton + Benzol). F: 200°. Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen auf 200—205° trans-Norpinsäure (S. 525). — Silbersalz. Explodiert beim Erhitzen.

Tetramethylester $C_{14}H_{20}O_8 = (CH_3)_2C_4H_2(CO_2\cdot CH_3)_4$. *B.* Bei längerem Kochen des Silbersalzes mit überschüssigem Methyljodid in Äther (KERR, *Am. Soc.* **51**, 619). — Öl. Kp_{25}: 100° (unter geringer Zersetzung).

Monoamid $C_{10}H_{13}O_7N = H_2C\!<\!{C(CO_2H)(CO\cdot NH_2) \atop C(CO_2H)_2}\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von heißem Wasser auf das Diamid (KERR, *Am. Soc.* **51**, 616, 618). — F: 236°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther. — Gibt beim Kochen mit konz. Alkalien 2.2-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3). — $NH_4C_{10}H_{12}O_7N$. Löslich in Wasser und Monochlorhydrin.

2.2-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-diamid-(1.3), Bis-aminoformyl-norpinsäure, Dicarbamylnorpinsäure $C_{10}H_{14}O_6N_2 = H_2C\!<\!{C(CO_2H)(CO\cdot NH_2) \atop C(CO_2H)(CO\cdot NH_2)}\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Neben Dicyannorpinsäure bei 2-stdg. Kochen von Dicyannorpinimid (Syst. Nr. 3369) mit ca. 2%iger Natronlauge; die Ausbeute an Diamid nimmt bei längerem Kochen zu (KERR, *Am. Soc.* **51**, 617). — Tafeln. F: 190° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser das Ammoniumsalz des Monoamids (s. o.). Beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge entsteht 2.2-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3).

2.2-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dinitril-(1.3), Dicyannorpinsäure $C_{10}H_{10}O_4N_2 = H_2C\!<\!{C(CN)(CO_2H) \atop C(CN)(CO_2H)}\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle mit 1 $CH_3\cdot CO_2H$ (aus Eisessig); lösungsmittelfreie Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 225° bis 226° (Zers.) (KERR, *Am. Soc.* **51**, 618). — Liefert beim Kochen mit 20%iger Natronlauge 2.2-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3).

Dicyannorpinsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_4N_2 = H_2C\!<\!{C(CN)(CO_2\cdot CH_3) \atop C(CN)(CO_2\cdot CH_3)}\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Dicyannorpinsäure und überschüssigem Methyljodid in siedendem Äther (KERR, *Am. Soc.* **51**, 618). — Prismen (aus Äther). F: 139—140°.

4. ***3.4-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)*** $C_{10}H_{12}O_8$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC—C(CO_2H)_2\\ |\quad\quad | \\ CH_3\cdot HC—C(CO_2H)_2\end{matrix}$. *B.* Durch Verseifung des Tetraäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Dampfbad (VOGEL, *Soc.* **1927**, 1992). — Krystalle (aus Äther + Petroläther) oder Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 138—139° (nach leichtem Sintern bei 80°). — Liefert beim Erhitzen auf 180° cis- und trans-3.4-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2).

Tetraäthylester $C_{18}H_{28}O_8 = (CH_3)_2C_4H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die Dinatriumverbindung des 2.3-Dimethyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylesters in Äther (VOGEL, *Soc.* **1927**, 1991). — Öl. Kp_{16}: 208—210°. $D_4^{16,7}$: 1,1216. $n_D^{16,7}$: 1,4557. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft etwas dunkel.

5. ***2.4-Dimethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)*** $C_{10}H_{12}O_8$ = $(HO_2C)_2C\!<\!{CH(CH_3) \atop CH(CH_3)}\!>\!C(CO_2H)_2$.

Tetranitril, 2.4-Dimethyl-1.1.3.3-tetracyan-cyclobutan $C_{10}H_8N_4 = (CH_3)_2C_4H_2(CN)_4$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt. — *B.* Aus Malonitril und Acetaldehyd in Gegenwart von wenig Piperidin bei 0°, zuletzt auf dem Wasserbad (DIELS, GÄRTNER, KAACK, *B.* **55**, 3444). — Nadeln (aus Eisessig), Blättchen (aus Alkohol). F: 184—185°. Sehr leicht löslich in warmem Acetonitril, Eisessig und Essigester, viel schwerer in siedendem Alkohol, sehr schwer in Wasser, Äther und Benzol. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit wäßriger oder alkoholischer Alkalilauge unter Ammoniak-Entwicklung.

5. Tetracarbonsäuren $C_{11}H_{14}O_8$.

Cycloheptan-tetracarbonsäure-(1.2.4.6) $C_{11}H_{14}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Cycloheptan-hexacarbonsäure (S. 738) mit Wasser und einer Spur Salzsäure (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **104**, 176, 200). — Krystalle (aus Eisessig oder Ameisensäure). F: 233°. Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, schwerer in Aceton, Eisessig und Ameisensäure. — Geht bei längerem Erhitzen auf 220—230° oder beim Kochen mit Acetylchlorid in ein Dianhydrid über.

$HO_2C\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H$
H_2C |
$HO_2C\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H$

6. Tetracarbonsäuren $C_{12}H_{16}O_8$.

Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-di-[α-propionsäure]-(2.4) $C_{12}H_{16}O_8 =$ $HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(CO_2H)\\CH(CO_2H)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Entsteht neben der höherschmelzenden Form bei 24-stdg. Kochen von 1.3-Dicyan-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-di-[α-propionsäure]-(2.4)-tetraäthylester mit 20%iger Salzsäure; zur Trennung der Isomeren kocht man das Reaktionsgemisch mit Acetylchlorid, wobei die höherschmelzende Form unverändert bleibt, und regeneriert die niedrigerschmelzende Form durch Aufbewahren des erhaltenen Anhydrids an feuchter Luft (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1787). — Krystalle (aus Äther). F: 144—145°. — Ist gegen kalte alkalische Permanganat-Lösung beständig.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Krystalle (aus Eisessig). F: 251° (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1787). — Ist gegen kalte alkalische Permanganat-Lösung beständig.

7. Tetracarbonsäuren $C_{16}H_{24}O_8$.

Tetracarbonsäure $C_{16}H_{24}O_8$ ***aus Brenzdesoxybiliansäure***, s. nebenstehende Formel, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

H_3C $CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$
$HO_2C\cdot C$—CH—CH_2
$HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot HC$——$CH_2$

2. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_8$.

1. ***Cyclohexen-(5)-tetracarbonsäure-(1.2.3.4), 3.6-Dicarboxy-Δ^4-tetrahydrophthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_8 = \begin{matrix}HC\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H\\ \| \qquad\qquad\qquad | \\ HC\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H\end{matrix}$.

Tetraäthylester $C_{18}H_{26}O_8 = C_6H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf [3.6-Dicarbäthoxy-Δ^4-tetrahydrophthalsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 2622) (FARMER, WARREN, *Soc.* **1929**, 905; vgl. DIELS, ALDER, *B.* **62**, 2088; I. G. Farbenind., D.R.P. 526168; *Frdl.* **17**, 417). — Prismen. F: 75° (F., W.). — Beim Behandeln mit Brom und Diäthylamin oder Pyridin und Verseifen des entstandenen Esters erhält man Cyclohexadien-(4.6)-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (?) (S. 730) (F., W.).

2. ***2.3 (oder 2.4)-Dicarboxy-Δ^1-cyclopentenylmalonsäure oder 2.3 (oder 2.4)-Dicarboxy-cyclopentylidenmalonsäure*** $C_{10}H_{10}O_8$, Formel I oder II bzw. III oder IV.

I. $HO_2C\cdot HC\cdot C(CO_2H)$, H_2C——CH_2 $>C\cdot CH(CO_2H)_2$

II. $H_2C\cdot C(CO_2H)$, $HO_2C\cdot HC$——CH_2 $>C\cdot CH(CO_2H)_2$

III. $HO_2C\cdot HC\cdot CH(CO_2H)$, H_2C——CH_2 $>C:C(CO_2H)_2$

IV. $H_2C\cdot CH(CO_2H)$, $HO_2C\cdot HC$——CH_2 $>C:C(CO_2H)_2$

Tetraäthylester $C_{18}H_{26}O_8 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2C_5H_5\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ oder $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C_5H_6:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Kondensation von Itaconsäurediäthylester oder von Citraconsäurediäthylester mit Malonester in Natriumäthylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 80° oder bei Gegenwart von Natrium in siedendem Benzol (INGOLD, SHOPPEE, THORPE, *Soc.* **1926**, 1485). — Kp_{16}: 240—245°. n_D^{21}: 1,4672. D: 1,1327. — Liefert bei der Verseifung ein sirupöses Gemisch von Säuren.

3. ***Dicyclopropyl - tetracarbonsäure - (2.3.2'.3')*** $C_{10}H_{10}O_8$ = $HO_2C\cdot HC\langle\rangle CH\cdot HC\langle\rangle$ ($HO_2C\cdot HC$ / $CH\cdot CO_2H$ / $CH\cdot CO_2H$). *B.* Beim Erhitzen der festen Dicyclopropyl-hexacarbonsäure-(2.2.3.2'.2'.3') (S. 739) mit Wasser im Rohr auf 180° (FARMER, *Soc.* **123**, 3336, 3340). — Krystalle (aus Aceton + Chloroform). F: 105—107°.

4. ***Bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-diessigsäure-(1.3)*** $C_{10}H_{10}O_8$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot C$—$CH\cdot CO_2H$ / $HO_2C\cdot HC$—$C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?) (E I 434). Ist als Cyclopentanol-(5)-tricarbonsäure-(1.2.4)-essigsäure-(3) $C_{10}H_{12}O_9$ zu formulieren (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, *Soc.* **1936**, 146, 151). Entsprechendes gilt auch für den Tetramethylester $C_{14}H_{18}O_8$ (E I 434) und den Tetraäthylester $C_{18}H_{26}O_8$ (E I 434).

2. Tetracarbonsäuren $C_{12}H_{14}O_8$.

1. ***1.1-Pentamethylen-cyclopropan-tetracarbonsäure-(2.2.3.3), [Cyclopropan-tetracarbonsäure-(2.2.3.3)]-cyclohexan-spiran-(1.1')*** $C_{12}H_{14}O_8$ = $H_2C\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{C(CO_2H)_2}_{C(CO_2H)_2}$.

Mononitril, 1.1-Pentamethylen-3-cyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(2.2.3), Cyclohexan-spiro-2-cyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(2.3.3) $C_{12}H_{13}O_6N$ = $H_2C\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{C(CN)\cdot CO_2H}_{C(CO_2H)_2}$. *B.* Beim Verseifen von 1.1-Pentamethylen-2.3-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) oder deren Imid (Syst. Nr. 3369) mit überschüssiger Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* **119**, 1328). — Prismen (aus Wasser). F: 169° (Zers.). — Saures Kaliumsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 237° (Zers.).

Dinitril, 1.1-Pentamethylen-2.3-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3), Cyclohexan-spiro-2.3-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) $C_{12}H_{12}O_4N_2$ = $H_2C\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{C(CN)\cdot CO_2H}_{C(CN)\cdot CO_2H}$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 1.1-Pentamethylen-2.3-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-imid mit 3 Mol 10%iger Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* **119**, 1327). — Tafeln (aus verd. Alkohol). — F: 207° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das entsprechende Anhydrid (Syst. Nr. 2622). Beim Verseifen mit überschüssiger Kalilauge entsteht 1.1-Pentamethylen-3-cyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(2.2.3).

2. ***1.1-Tetramethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(2), [Cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(2)]-cyclopentan-spiran-(1.1')*** $C_{12}H_{14}O_8$ = $\langle{}^{H_2C\cdot CH_2}_{H_2C\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{C(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)_2}_{CH\cdot CO_2H}$.

Tetraäthylester, Cyclopentan-spiro-1-methyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.2.ω.ω)-tetraäthylester $C_{20}H_{30}O_8$ = $\langle{}^{H_2C\cdot CH_2}_{H_2C\cdot CH_2}\rangle C\langle{}^{C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2}_{CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentan-bis-bromessigsäure-(1.1)-diäthylester mit Natriummalonester in Alkohol (INGOLD, LANFEAR, THORPE, *Soc.* **123**, 3142, 3147). — Öl. Kp_{11}: 245—253°. — Geht beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung in die Natriumverbindung des 5.5-Tetramethylen-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylesters (Syst. Nr. 1369) über. Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 75°: I., L., TH., *Soc.* **123**, 3148.

3. Tetracarbonsäuren $C_{13}H_{16}O_8$.

3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanacetamid-(1.1) $C_{13}H_{16}O_2N_4$ = $H_2C\langle{}^{C(CH_3):CH}_{CH_2—CH_2}\rangle C[CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2]_2$. *B.* Neben dem Ammoniumsalz des 3-Methyl-cyclohexen-(2)-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imids durch Einw. von Ammoniak auf 3-Methyl-$\Delta^{2.6}$-cyclohexadienylcyanessigsäure-methylester oder auf höher- oder niedrigerschmelzenden [3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden]-cyanessigsäure-methylester (FARMER, ROSS, *Soc.* **1926**, 1577) sowie durch Einw. von Cyanessigsäuremethylester auf höherschmelzenden 3-Methyl-Δ^2-cyclohexenyliden-cyanessigsäure-methylester in alkoh. Ammoniak bei 0° (F., R.). — Krystalle. F: 275°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

4. Tetracarbonsäuren $C_{16}H_{22}O_8$.

Dicyclopentyl-bis-cyanessigsäure-(1.1′)-diäthylester $C_{20}H_{28}O_4N_2$ = $\left[\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\right]_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Durch Reduktion von Cyclopentylidencyanessigester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2021). — Sehr viscoses, rotbraunes Öl.

5. Tetracarbonsäuren $C_{18}H_{26}O_8$.

Dicyclohexyl-bis-cyanessigsäure-(1.1′)-diäthylester $C_{22}H_{32}O_4N_2$ = $\left[H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\right]_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2023). — F: 87°. Löslich in Methanol.

6. Tetracarbonsäuren $C_{20}H_{30}O_8$.

Dicycloheptyl-bis-cyanessigsäure-(1.1′)-diäthylester $C_{24}H_{36}O_4N_2$ = $\left[\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\right]_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Campher bestimmt. — *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2025). — Krystalle. F: 74°.

7. Tetracarbonsäuren $C_{21}H_{32}O_8$.

Tetracarbonsäure $C_{21}H_{32}O_8$ ***aus Cholesterin,*** Formel I $\left[R = \begin{matrix}HO_2C\cdot CH_2\\ HO_2C\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)-\right]$, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

8. Tetracarbonsäuren $C_{22}H_{34}O_8$.

Tetracarbonsäure $C_{22}H_{34}O_8$ ***aus Cholesterin,*** Formel I $\left[R = \begin{matrix}HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ HO_2C\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)-\right]$, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

I. [Strukturformel: H_2C—CH_2—$C(CH_3)$—CH—CH_2; $R\cdot HC$—$CH(CO_2H)$—CH—CH_2; Seitenkette $CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$]

9. Tetracarbonsäuren $C_{23}H_{36}O_8$.

Tetracarbonsäure $C_{23}H_{36}O_8$ ***aus Chenocholoidansäure,*** Formel I $\left[R = \begin{matrix}HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ HO_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)-\right]$, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

10. Tetracarbonsäuren $C_{27}H_{44}O_8$.

Tetracarbonsäure $C_{27}H_{44}O_8$ ***aus 3-Chlor-cholestanon-(6),*** Formel II, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

II. [Strukturformel: $HO_2C\cdot CH_2$ und $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)$ >$C(CH_3)\cdot HC$—$CH(CO_2H)$—CH—CH_2; H_2C—CH_2—$C(CH_3)$—CH—CH_2; Seitenkette $CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$]

3. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_8$.

Cyclohexadien-(4.6)-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (?), 3.6-Dicarboxy-$\Delta^{3.5}$-dihydrophthalsäure (?) $C_{10}H_8O_8$ = HC:C(CO_2H)·CH·CO_2H / HC:C(CO_2H)·CH·CO_2H. *B.* Durch aufeinanderfolgende Behandlung von Cyclohexen-(5)-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetraäthylester mit Brom und mit Diäthylamin oder Pyridin und Verseifung des entstandenen Esters (FARMER, WARREN, *Soc.* **1929**, 905). — Prismen (aus Wasser). F: 241° (Zers.).

4. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_{10}H_6O_8$.

1. ***Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)***, „Mellophansäure"[1] $C_{10}H_6O_8$, s. nebenstehende Formel (E I 435; vgl. H 997). Zur Konstitution vgl. SMITH, BYRKIT, *Am. Soc.* **55** [1933], 4306. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von mit Benzol unter Druck extrahierter Durham-Steinkohle mit alkal. Permanganat-Lösung im Autoklaven bei 70° (BONE, QUARENDON, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 541; *C.* **1926** I, 2860). — *Darst.* Durch Oxydation von 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-phenanthren mit Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (SCHROETER, *B.* **57**, 2027, 2031). — Schmilzt im offenen Röhrchen bei 238—242° (Zers.), im geschlossenen Röhrchen bei 264—267° (Zers.) (SCH.). — Bariumsalz. Krystallisiert mit 6 H_2O, von denen 4 leicht, die beiden übrigen schwer entweichen (SCH.).

CO_2H / CO_2H / CO_2H / CO_2H

Tetramethylester $C_{14}H_{14}O_8$ = $C_6H_2(CO_2\cdot CH_3)_4$ (E I 435). Nadeln (aus Wasser). F: 129° (WARNAT, *B.* **58**, 2773; SPÄTH, HOLTER, POSEGA, *B.* **61**, 327), 131—133° (SMITH, CARLSON, *Am. Soc.* **61** [1939], 291). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (W.).

2. ***Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.5)***, „Prehnitsäure"[1] $C_{10}H_6O_8$, Formel I (E I 435; vgl. H 997). Zur Konstitution vgl. noch SMITH, BYRKIT, *Am. Soc.* **55** [1933], 4306.

3. ***Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Pyromellitsäure*** $C_{10}H_6O_8$, Formel II (H 997; E I 435). *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Kochen von α.β-Dibrom-glutarsäure oder von α(oder γ)-Brom-glutaconsäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (FARMER, INGOLD, *Soc.* **119**, 2011, 2017, 2020). Durch Behandlung von technischem Xylol (Kp: 137—142°) mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid, Reduktion nach CLEMMENSEN, nochmalige Acetylierung und Reduktion und nachfolgende Oxydation des Reaktionsprodukts mit Salpetersäure (D: 1,32) bei 200° (PHILIPPI, *A.* **428**, 300, 306). Durch Bromierung von technischem Xylol in Gegenwart von Jod, Erhitzen der erhaltenen Dibromxylole mit Kupfer(I)-cyanid in Pyridin auf 200°, Verseifung der gebildeten Dinitrile mit siedender 70%iger Schwefelsäure und nachfolgende Oxydation mit Permanganat-Lösung in der Wärme (DE DIESBACH, SCHMIDT, DECKER, *Helv.* **6**, 549). Entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute bei aufeinanderfolgender Oxydation von 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktahydro-anthracen mit schwach sodaalkalischer und mit schwefelsaurer Permanganat-Lösung in der Wärme (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **57**, 681; vgl. SCHROETER, *B.* **57**, 2009, 2023). In ca. 80%iger Ausbeute beim Erhitzen von 1.5-Dimethyl-4-äthyl-2-acetyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,32) auf 200° (PHILIPPI, *A.* **428**, 305). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von Retenchinon (E II 7, 748) und von Abietinsäure (S. 428) mit Braunstein, Schwefelsäure und Essigsäure (RUZICKA, SCHINZ, MEYER, *Helv.* **6**, 1094, 1095). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Druckoxydation von Braunkohle in Gegenwart von Sodalösung bei 200° (F. FISCHER, SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* **5**, 209; *C.* **1922** IV, 1064; FI., SCH., TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* **5**, 254, 260; *C.* **1922** IV, 1065) und bei der Oxydation von Huminstoffen („Ulminen") aus englischer Steinkohle mit Wasserstoffperoxyd

I. CO_2H / CO_2H / CO_2H / HO_2C II. CO_2H / CO_2H / HO_2C / CO_2H

---

[1]) Um den Zusammenhang zwischen „Prehnitsäure" und dem als 1.2.3.4-Tetramethylbenzol erkannten „Prehnitol" auch in der Nomenklatur auszudrücken, schlugen L. I. SMITH, BYRKIT (*Am. Soc.* **55** [1933], 4306) vor, Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) als Prehnitsäure, Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.5) als Mellophansäure zu bezeichnen (vgl. a. z. B. R. C. SMITH, TOMARELLI, HOWARD, *Am. Soc.* **61** [1939], 2399; CAMPBELL, TODD, *Am. Soc.* **62** [1940], 1291; FIESER, CLAPP, *Am. Soc.* **63** [1941], 321); es erscheint jedoch zweckmäßiger, den Gebrauch der Namen Mellophansäure und Prehnitsäure überhaupt zu vermeiden.

(FRANCIS, WHEELER, *Soc.* **127**, 2243). — Darstellung durch Destillation von mellitsaurem Natrium mit konz. Schwefelsäure: LORENZ, SCHEUERMANN, *Z. anorg. Ch.* **117**, 125.

Das Dihydrat schmilzt bei 242° (FARMER, INGOLD, *Soc.* **119**, 2014); die wasserfreie Säure sintert bei 260° und schmilzt bei 279° (FLEISCHER, SIEFERT, *A.* **422**, 301; *B.* **58**, 1258). — Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 im Rohr auf 200—210° ein Oktachlortetrahydrodifuranobenzol („symm. Pyromellitsäure-oktachlorid") (Formel III; Syst. Nr. 2673) (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* **10**, 447). Kondensiert sich mit 4 Mol Resorcin bei 160° zu „Difluorescein" (Formel IV; Syst. Nr. 3013) (DUTT, *Soc.* **1926**, 1180). — Mikrochemischer Nachweis in Form des Anhydrids und verschiedener Salze: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 398.

$Na_4C_{10}H_2O_8$. Krystalle (aus Wasser) (LORENZ, SCHEUERMANN, *Z. anorg. Ch.* **117**, 126). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: L., SCH., *Z. anorg. Ch.* **117**, 130.

Pyromellitsäure-tetraäthylester $C_{18}H_{22}O_8 = C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$ (H 998). *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Erwärmen von Meso-α.α'-dibrom-glutarsäure-diäthylester mit überschüssigem Diäthylamin (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1957). — F: 54° (v. B., LEMKE, *B.* **57**, 682).

III. V. IV. VI.

Normales Pyromellitsäure-tetrachlorid $C_{10}H_2O_4Cl_4 = C_6H_2(COCl)_4$ (H 998). Lagert sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100—110° in asymm. Pyromellitsäure-tetrachlorid (Formel V; Syst. Nr. 2764) um (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* **10**, 447).

Pyromellitsäure-diamid-(1.4) $C_{10}H_8O_6N_2$, Formel VI. *B.* Beim Erwärmen von Pyromellitsäure-diimid (Syst. Nr. 3632) mit Natronlauge (SCHROETER, *B.* **57**, 2024). Aus asymm. Pyromellitsäure-tetrachlorid (Formel V; Syst. Nr. 2764) beim Einleiten von Ammoniak in die Benzol-Lösung und Ansäuern der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts (DE DIESBACH, GUHL, *Helv.* **10**, 448). Beim Behandeln von asymm. oder normalem Pyromellitsäure-tetrachlorid mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (DE D., G.). — Niederschlag. Löslich in Sodalösung (DE D., G.). — Geht oberhalb 200° wieder in Pyromellitsäure-diimid über (DE D., G.). — Ammoniumsalz. Löslich in Wasser (DE D., G.). — Natriumsalz $Na_2C_{10}H_6O_6N_2$. Krystalle. Schwer löslich in Natronlauge (SCH.).

3-Brom-benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Brompyromellitsäure $C_{10}H_5O_8Br$, Formel VII. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-1.3-dimethyl-4.6-diäthyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,3) im Rohr auf 170—190° (PHILIPPI, SEKA, *M.* **45**, 270). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unscharf zwischen 240° und 265° (Zers.). — Liefert bei der Vakuumsublimation bei 260—280° oder besser beim Lösen in heißem Acetanhydrid Brompyromellitsäure-dianhydrid.

3.6-Dibrom-benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Dibrompyromellitsäure $C_{10}H_4O_8Br_2$, Formel VIII. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 3.6-Dibrom-1.4-dimethyl-2.5-diäthyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,35) auf 140—170° (PHILIPPI, *A.* **428**, 313). In geringer Menge bei der Einw. von Brom auf 4.6-Diäthyl-m-xylol (E II 5, 341), zuletzt bei 110°, und nachfolgenden Oxydation mit Salpetersäure bei 220° (PH., SEKA, *M.* **45**, 269). — Krystalle (aus Äther). Färbt sich bei 170° dunkel und schmilzt bei 215—220° (Zers.) (PH.).

VII. VIII. IX. (?) X.

3-Nitro-benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Nitropyromellitsäure $C_{10}H_5O_{10}N$, Formel IX. Über Bildung von Nitropyromellitsäure(?) bei der Nitrierung von 1.4-Dimethyl-5-äthyl-2-acetyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,52) und nachfolgenden Oxydation mit Salpetersäure bei 160° bis 170° vgl. PHILIPPI, *A.* **428**, 309.

3.6-Dinitro-benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Dinitropyromellitsäure $C_{10}H_4O_{12}N_2$, Formel X (H 998). Über Bildung bei der Nitrierung von 1.4-Dimethyl-5-äthyl-2-acetyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,52) und nachfolgenden Oxydation mit Salpetersäure bei 190° vgl. PHILIPPI, *A.* **428**, 310.

2. Tetracarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_8$.

4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-dimalonsäure-tetraäthylester $C_{20}H_{24}O_{12}N_2$, Formel XI (E I 436). *B.* Durch 12-stdg. Kochen von 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit Natriummalonester in Benzol (DAVIES, HICKOX, *Soc.* **121**, 2651). — Liefert beim Erhitzen mit einem Gemisch aus 2 Vol. Eisessig, 1 Vol. Wasser und 1 Vol. konz. Schwefelsäure 4.6-Dinitro-m-phenylen-diessigsäure.

3. Tetracarbonsäuren $C_{13}H_{12}O_8$.

2-Phenyl-propan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-tetraäthylester, Benzylidendimalonsäure-tetraäthylester $C_{21}H_{28}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 999). Bei der Einw. von Benzalchlorid oder -bromid auf die Dinatriumverbindung entsteht Benzalmalonester (BACHÉR, *J. pr.* [2] **120**, 307).

4. Tetracarbonsäuren $C_{14}H_{14}O_8$.

β-Benzyl-α.α'-dicyan-glutarsäure-diamid, β-Phenäthyliden-bis-cyanacetamid $C_{14}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2]_2$. *B.* Beim Schütteln von Cyanacetamid mit Phenylacetaldehyd in verd. Alkohol in Gegenwart von etwas Natronlauge oder Piperidin, neben anderen Produkten (KON, STEVENSON, *Soc.* **119**, 93; ST., THORPE, *Soc.* **121**, 1720). — Nadeln. F: 249° (Zers.) (ST., TH.). — Liefert beim Kochen mit ca. 30%iger Salzsäure oder 45%iger Schwefelsäure β-Benzyl-glutarsäure (ST., TH.).

XI. (Benzolring mit $CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, O_2N, $CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, NO_2)

XII. $[H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2$ (Dekahydronaphthyl-Gerüst)

5. Tetracarbonsäuren $C_{26}H_{38}O_8$.

Bis-trans-dekahydronaphthyl-(2.2')-bis-cyanessigsäureäthylester-(2.2') $C_{30}H_{44}O_4N_2$, Formel XII. Das Mol.-Gew. wurde in schmelzendem Campher bestimmt. — *B.* Neben überwiegenden Mengen trans-Dekalyl-(2)-cyanessigsäureäthylester bei der Reduktion von trans-Dekahydronaphthyliden-(2)-cyanessigsäureäthylester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (VOGEL, *Soc.* **1928**, 2027). — Viscoses gelbes Öl.

5. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_{14}H_{12}O_8$.

β-Benzyl-α(oder γ)-aminoformyl-γ(oder α)-cyan-glutaconsäure-α-methylester-γ-äthylester $C_{17}H_{18}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN) : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CO \cdot NH_2) : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Äthoxy-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäureäthylester und Natriumcyanessigsäuremethylester in Methanol oder aus β-Äthoxy-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäure-methylester und Natriumcyanessigsäureäthylester in absol. Alkohol; man behandelt die entstandene Additionsverbindung mit verd. Salzsäure (URUSHIBARA, *Bl. chem. Soc. Japan* **3**, 319; *C.* **1929** I, 989). — Schmilzt unscharf bei 115°.

β-Benzyl-α (oder γ)-aminoformyl-γ (oder α)-cyan-glutaconsäure-diäthylester $C_{18}H_{20}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN) : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CO \cdot NH_2) : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen β-Äthoxy-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäureäthylester und Natriumcyanessigester in absol. Alkohol; man behandelt die entstandene Additionsverbindung mit verd. Salzsäure (URUSHIBARA, *Bl. chem. Soc. Japan* **3**, 317; *C.* **1929** I, 989). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131°.

2. Tetracarbonsäuren $C_{15}H_{14}O_8$.

β-Styryl-α.α'-dicyan-glutarsäure-diamid, Cinnamyliden-bis-cyanacetamid $C_{15}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH[CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2]_2$. *B.* In geringer Menge neben Cinnamylidencyanacetamid bei der Kondensation von Cyanacetamid mit Zimtaldehyd in verd. Kalilauge (CURTIS, DAY, KIMMINS, *Soc.* **123**, 3138). In 15—20%iger Ausbeute beim Aufbewahren einer mit etwas Diäthylamin versetzten alkoholischen Lösung von Cinnamylidencyanacetamid und Cyanacetamid (C., D., K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 230°. Unlöslich in Benzol.

6. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_8$.

Naphthalin-tetracarbonsäure-(1.4.5.8) $C_{14}H_8O_8$, Formel I (H 1002; E I 437). *B.* und *Darst.* Aus Pyren durch Oxydation mit Chromschwefelsäure und weitere Oxydation des entstandenen Pyrenchinons (vgl. E II 7, 757) mit alkal. Chlorkalk-Lösung (H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Aufl. [Wien 1943], S. 212). Darstellung durch Erwärmen von 3.5.8.10-Tetrachlor-pyren (E II 5, 610) mit rauchender Schwefelsäure und nachfolgende Oxydation mit Salpeterschwefelsäure: FIERZ-DAVID, BLANGEY, Grundlegende Operationen, S. 211. Durch Oxydation von 6.7-Äthylen-peri-naphthindenon (E II 7, 449) mit Chromsäure in Eisessig (I. G. Farbenind., D.R.P. 489571; *C.* **1930** II, 468; *Frdl.* **16**, 525). Aus 6.7-Äthylen-perinaphthindandion-(1.3) (E II 7, 741) durch Oxydation mit verd. Salpetersäure im Rohr bei 150° (FLEISCHER, HITTEL, WOLFF, *B.* **53**, 1851) oder besser durch Erwärmen mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Dampfbad (I. G. Farbenind., D.R.P. 439511; *C.* **1927** I, 1512; *Frdl.* **15**, 294).

7. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_{16}H_{10}O_8$.

1. ***Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.6.2'.6')*** $C_{16}H_{10}O_8$, Formel II (E I 437). Liefert beim Erhitzen mit Calciumoxyd Fluorenon (R. MEYER, W. MEYER, TAEGER, *B.* **53**, 2040). Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150—200° nicht verändert.

I. HO_2C CO_2H / HO_2C CO_2H II. HO_2C CO_2H / HO_2C CO_2H III. HO_2C CO_2H / HO_2C CO_2H

2. ***Diphenyl-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5')*** $C_{16}H_{10}O_8$, Formel III. *B.* Durch Verseifung des Tetramethylesters oder des Tetraäthylesters mit Alkalilauge (BURTON, KENNER, *Soc.* **123**, 1045). — Prismen (aus der Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser gefällt). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Wird beim Kochen mit Acetanhydrid nicht verändert.

Tetramethylester $C_{20}H_{18}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Jod-isophthalsäure-dimethylester mit Kupferpulver auf 220—250° (BURTON, KENNER, *Soc.* **123**, 1045). — Prismen (aus Benzol). F: 209°.

Tetraäthylester $C_{24}H_{26}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Tetramethylester (BURTON, KENNER, *Soc.* **123**, 1045). — Prismen (aus Benzol). F: 146—147°.

Tetrachlorid $C_{16}H_6O_4Cl_4 = (ClOC)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(COCl)_2$. Prismen (aus Benzol). F: 128° (BURTON, KENNER, *Soc.* **123**, 1045).

Tetraamid $C_{16}H_{14}O_4N_4 = (H_2N \cdot CO)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(CO \cdot NH_2)_2$. Nadeln. Schmilzt oberhalb 300° (BURTON, KENNER, *Soc.* **123**, 1045). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

2. Tetracarbonsäuren $C_{18}H_{14}O_8$.

α.α'-Bis-[4-nitro-phenyl]-α.α'-dicyan-bernsteinsäure-diäthylester $C_{22}H_{18}O_8N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* **1927**, 49). — *B.* Aus 4-Nitro-phenylcyanessigsäure-äthylester durch Einw. von Oxydationsmitteln wie Chromsäure in siedendem Eisessig (F., F., *Soc.* **1927**, 49), Wasserstoffperoxyd in heißem Eisessig oder heißer 20%iger Salpetersäure (F., F., *Soc.* **1928**, 1080) oder durch Erwärmen der Silberverbindung mit äther. Jodlösung (F., F., *Soc.* **1927**, 49). — Nadeln (aus Eisessig). F: 209°. Ändert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge mehrmals die Farbe. — Beständig gegen heiße konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure (F., F., *Soc.* **1927**, 49).

α.α'-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-α.α'-dicyan-bernsteinsäure-diäthylester $C_{22}H_{16}O_{12}N_6 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus der Silberverbindung des 2.4-Dinitro-phenylcyanessigsäureäthylesters beim Kochen mit Alkohol oder mit alkoh.

Jodlösung und bei der Umsetzung mit [2.4-Dinitro-phenyl]-chlorcyanessigsäureäthylester in siedendem Alkohol (FAIRBOURNE, FAWSON, *Soc.* **1928**, 1079). — Tafeln (aus Eisessig). F: 156°. Gibt mit alkoh. Natronlauge eine rote Färbung.

3. Tetracarbonsäuren $C_{20}H_{18}O_8$.

1. ***2.4-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.3.4)*** $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

2.4-Diphenyl-1.3.4-tricyan-butan-carbonsäure-(1), β.δ-Diphenyl-α.γ.δ-tricyan-n-valeriansäure $C_{20}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CH(CN)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. HENZE, *J. pr.* [2] **119**, 159, 161. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von chloressigsaurem Natrium und Kaliumcyanid in Wasser auf Benzaldehyd (H., *J. pr.* [2] **118**, 212, 213). Neben einer Verbindung $C_{19}H_{15}N_3$ (S. 640) beim Schütteln eines Gemisches aus 50 g α-Cyanzimtsäure, 11,5 g Natriumhydroxyd, 37,6 g Kaliumcyanid und ca. 300 cm³ Eiswasser und Erwärmen des beim Ansäuern ausfallenden Produkts mit Methanol bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung (H., *J. pr.* [2] **119**, 161). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle mit 1 $C_4H_8O_2$ (aus Essigester); krystallisiert auch mit anderen Lösungsmitteln. Sintert bei 145°; zersetzt sich bei 167° (H., *J. pr.* [2] **118**, 213). Löslich in Alkohol, Methanol, Eisessig, Essigester und Aceton, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Wasser; löslich in Sodalösung (H., *J. pr.* [2] **118**, 213, 214).

Liefert beim Erhitzen auf 160—170° oder beim Kochen mit Eisessig und etwas Zinkacetat oder mit Isoamylacetat niedrigerschmelzendes und geringere Mengen höherschmelzendes 1.3-Diphenyl-1.2.4-tricyan-butan (S. 720) (HENZE, *J. pr.* [2] **118**, 217; **119**, 163, 164). Wird durch Permanganat in Sodalösung unter Bildung von Benzoesäure (?) oxydiert (H., *J. pr.* [2] **118**, 218). Gibt bei der Verseifung mit Barytwasser eine Verbindung $C_{18}H_{16}O$ (s. u.) (H., *J. pr.* [2] **119**, 162). Beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Natronlauge entstehen niedrigerschmelzendes 1.3-Diphenyl-1.2.4-tricyan-butan und eine Säure vom Schmelzpunkt 138°, die beim Kochen mit Eisessig und Zinkacetat ebenfalls in niedrigerschmelzendes 1.3-Diphenyl-1.2.4-tricyan-butan übergeht (H., *J. pr.* [2] **119**, 163). — Färbt einen mit konz. Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot. Bei der Einw. verschiedener Oxydationsmittel in salzsaurer Lösung entsteht ein roter, in Isoamylalkohol löslicher Farbstoff (H., *J. pr.* [2] **118**, 215). Gibt mit salpetriger Säure einen gelbroten Niederschlag (H., *J. pr.* [2] **118**, 215). Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Hydroxylaminhydrochlorid bei 152° schmelzende Nadeln (H., *J. pr.* [2] **118**, 216). — Fällung durch Schwermetallsalze: H., *J. pr.* [2] **118**, 215. — Ammoniumsalz $NH_4C_{20}H_{14}O_2N_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 138° (H., *J. pr.* [2] **118**, 215). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{20}H_{15}O_2N_3$ s. bei Anilin, Syst. Nr. 1598.

Verbindung $C_{18}H_{16}O$. *B.* Beim Behandeln von β.δ-Diphenyl-α.γ.δ-tricyan-n-valeriansäure mit Barytwasser (HENZE, *J. pr.* [2] **119**, 162). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112°. Unlöslich in Säuren und Alkalien; beständig gegen konz. Schwefelsäure. — Liefert bei der Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff eine Verbindung $C_{18}H_{15}OBr$ (Nadeln; F: 119°).

2. ***1.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.2.2.4)*** $C_{20}H_{18}O_8 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

1.3-Diphenyl-1.2.4-tricyan-butan-carbonsäure-(2)(?) $C_{20}H_{15}O_2N_3 = NC\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CN)(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$(?). Zur Konstitution vgl. HENZE, *J. pr.* [2] **119**, 158, 159. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von chloressigsaurem Natrium auf Kaliumcyanid und Benzaldehyd in Wasser (HENZE, *J. pr.* [2] **118**, 212, 221, 222; **119**, 164). — Nicht isoliert. Gibt beim Kochen mit Anilin in Alkohol eine Verbindung $C_{26}H_{22}O_2N_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{26}H_{22}O_2N_4$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 169° (Zers.) (HENZE, *J. pr.* [2] **118**, 222). Sehr schwer löslich in Alkohol und Essigester; leicht löslich in Alkalien. — Wird durch heißes Wasser, durch konz. Salzsäure oder durch siedende verdünnte Schwefelsäure zersetzt (H., *J. pr.* [2] **118**, 222). Läßt sich aus Eisessig unverändert umkrystallisieren; beim Kochen mit Zinkacetat und Eisessig erhält man höherschmelzendes und geringere Mengen niedrigerschmelzendes 1.3-Diphenyl-1.2.4-tricyan-butan (S. 720) (H., *J. pr.* [2] **118**, 222, 223; **119**, 164).

3. ***2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4), β.β'-Diphenyl-α.α'-dicarboxy-adipinsäure*** $C_{20}H_{18}O_8 = (HO_2C)_2CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$.

a) ***Höherschmelzende Form, racemische 2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)*** $C_{20}H_{18}O_8$. s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Tetraäthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (VOGEL, *Soc.* **1928**, 1019). — F: 219° bis 220° (Zers.).

$$\begin{array}{c} H \\ (HO_2C)_2CH-\overset{|}{C}-C_6H_5 \\ C_6H_5-\underset{|}{C}-CH(CO_2H)_2 \\ H \end{array}$$

Tetramethylester $C_{24}H_{26}O_8 = (CH_3\cdot O_2C)_2CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben Benzylmalonsäure-dimethylester und dem Tetramethylester der niedrigerschmelzenden Form durch Reduktion von Benzylidenmalonsäure-dimethylester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (BACHÉR, *B.* **61**, 544, 545) oder besser in Methanol oder in Alkohol + Äther (B., *J. pr.* [2] **120**, 311, 328). Beim Behandeln von Benzylidenmalonsäure-dimethylester mit 1 Äquivalent Kalium in siedendem Toluol in Wasserstoff-Atmosphäre und Zersetzen der erhaltenen Kaliumverbindung mit angesäuertem Wasser (B., *J. pr.* [2] **120**, 314, 331). Trennung der Isomeren erfolgt durch Extraktion mit siedendem Äther, in dem der meso-Ester leicht löslich ist (B., *B.* **61**, 546; *J. pr.* [2] **120**, 329). — Krystalle (aus Methanol oder aus Benzol + Ligroin). F: 167—168° (B., *B.* **61**, 546). — Liefert beim Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge und Erhitzen der erhaltenen Säure auf 230° hochschmelzende β.β'-Diphenyl-adipinsäure (B., *J. pr.* [2] **120**, 330).

Tetraäthylester $C_{28}H_{34}O_8 = (C_6H_5)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Neben Benzylmalonsäure-diäthylester und dem Tetraäthylester der niedrigerschmelzenden Form bei der Reduktion von Benzylidenmalonsäure-diäthylester mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther; man trennt die Isomeren durch Krystallisation aus absol. Alkohol (VOGEL, *Soc.* **1928**, 1019). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 88°. — Die beim Behandeln mit Natriummethylat in Äther entstehende Dinatriumverbindung $Na_2C_{28}H_{32}O_8$ gibt bei der Einw. von Brom in Äther racemischen 1.4-Dibrom-2.3-diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester.

1.4-Dibrom-2.3-diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester $C_{28}H_{32}O_8Br_2 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2\cdot CBr\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CBr(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die Dinatriumverbindung des racemischen 2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylesters in Äther (VOGEL, *Soc.* **1928**, 1020). — Tafeln (aus Essigester). F: 180°.

b) ***Niedrigerschmelzende Form, meso-2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)*** $C_{20}H_{18}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Tetraäthylesters mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (VOGEL, *Soc.* **1928**, 1020). — F: 182—183°.

$$\begin{array}{l} \quad\;\; H \\ C_6H_5-C-CH(CO_2H)_2 \\ C_6H_5-C-CH(CO_2H)_2 \\ \quad\;\; H \end{array}$$

Tetramethylester $C_{24}H_{26}O_8 = (CH_3\cdot O_2C)_2CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* s. o. beim Tetramethylester der höherschmelzenden Form. — Nadeln (aus Methanol). F: 163—164° (BACHÉR, *B.* **61**, 546). In Äther leichter löslich als der Tetramethylester der höherschmelzenden Form. — Gibt bei der Einw. von Natriummethylat in Toluol oder Xylol in der Kälte eine Dinatriumverbindung, die bei der Einw. von Brom in Toluol + Xylol in 3.4-Diphenyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetramethylester (s. u.) übergeht (B., *B.* **61**, 546; *J. pr.* [2] **120**, 329).

Tetraäthylester $C_{28}H_{34}O_8 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. beim Tetraäthylester der höherschmelzenden Form. — Nicht rein isoliert. Zähflüssiges rotes Öl. — Die beim Behandeln mit Natriummethylat in Äther entstehende gelbliche Dinatriumverbindung $Na_2C_{28}H_{32}O_8$ gibt bei der Einw. von Brom in Äther, Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit alkoholischer Kalilauge und thermischen Zersetzung der entstandenen Säure bei 280° dl-ζ-Truxinsäure (S. 681) (VOGEL, *Soc.* **1928**, 1021; vgl. dazu BACHÉR, *J. pr.* [2] **120**, 322 Anm. 2).

8. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_8$.

3.4-Diphenyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-dimethylester-(1.2) $C_{22}H_{20}O_8 =$ $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC-C(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot HC-C(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen des Tetramethylesters mit 15%iger methylalkoholischer Kalilauge, Ansäuern der Lösung und nachfolgendem Kochen mit 10%iger Natronlauge (BACHÉR, *J. pr.* [2] **120**, 322, 329; vgl. B., *B.* **61**, 547). — Krystalle (aus Petroläther). F: 203—205° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ζ-Truxinsäure-dimethylester und geringe Mengen δ-Truxinsäure-dimethylester (B., *J. pr.* [2] **120**, 321, 329).

3.4-Diphenyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetramethylester $C_{24}H_{24}O_8 = (C_6H_5)_2C_4H_2(CO_2\cdot CH_3)_4$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf eine Suspension der Dinatriumverbindung des meso-2.3-Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetramethylesters in Toluol + Xylol (BACHÉR, *B.* **61**, 546; *J. pr.* [2] **120**, 329). — Krystalle (aus Methanol). F: 148°. Ist gegen Permanganat gesättigt.

9. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_8$.

2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1.3), Bis-cinnamal-malonsäure $C_{24}H_{20}O_8$ = $(HO_2C)_2C:CH\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{CH(C_6H_5)}>CH\cdot CH:C(CO_2H)_2$ (H 1005; E I 439). *Darst.* Durch 6—7-stdg. Sonnenbestrahlung einer Suspension von 30 g Cinnamalmalonsäure in 4—5 Liter salzsäurehaltigem Wasser (STOBBE, HENSEL, SIMON, *J. pr.* [2] **110**, 144). — F : 195° (Zers.). — Depolymerisiert sich teilweise beim Kochen mit Chloroform.

10. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_8$.

Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10) $C_{24}H_{12}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)-diimid (Syst. Nr. 3632) mit konz. Schwefelsäure auf ca. 200° (KALLE & Co., D.R.P. 394794; *Frdl.* **14**, 482). Durch Oxydation von 3.4;9.10-Dimalonyl-perylen (E II **7**, 875) mit warmer alkalischer Natriumhypochlorit-Lösung oder mit siedender Chromschwefelsäure (K. & Co., D.R.P. 408513; *Frdl.* **14**, 483). Durch Oxydation von 3.10-Diamino-peropyrenchinon-(1.8) (Syst. Nr. 1874) mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder mit Natriumdichromat und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad; Reinigung über das Natriumsalz (PONGRATZ, *M.* **50**, 93). — Rotbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Die Lösung in Nitrobenzol ist tief orangerot und zeigt tiefgrüne Fluorescenz (P.). Löst sich in Alkalilauge mit bräunlichgelber Farbe und äußerst starker grüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und orangeroter Fluorescenz (K. & Co., D.R.P. 394794). — Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes entsteht Perylen (K. & Co., D.R.P. 394794; P.). Geht beim Erwärmen mit verd. Natronlauge oder besser beim Kochen mit Acetanhydrid in Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)-dianhydrid (Syst. Nr. 2797) über (P.). Beim Erhitzen mit Kalilauge im Autoklaven auf 190—250° erhält man je nach den Bedingungen Perylen-tricarbonsäure-(3.4.9), Perylen-dicarbonsäure-(3.9 oder 3.10), Perylen-carbonsäure-(3) oder Perylen als Hauptprodukte (I. G. Farbenind., D.R.P. 486491; *Frdl.* **16**, 1395). Überführung in eine Oxyperylendicarbonsäure (?) durch Chlorierung in Chlorsulfonsäure und nachfolgendes Erhitzen mit Kalilauge: I. G. Farbenind., D.R.P. 486491. Beim Erhitzen des Tetraammoniumsalzes mit Ammoniumcarbonat auf 200—230° entsteht Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)-diimid; in analoger Weise erhält man beim Erhitzen mit Methylaminhydrochlorid auf 180° bis 200° Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)-bis-methylimid, beim Erhitzen mit Anilin mit oder ohne Zusatz von Eisessig auf 110—120° Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)-dianil (K. & Co., D.R.P. 386057; *Frdl.* **14**, 484).

x-Dichlor-perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10) $C_{24}H_{10}O_8Cl_2$ = $C_{20}H_6Cl_2(CO_2H)_4$. *B.* Aus 3.4;9.10-Dimalonyl-perylen (E II **7**, 875) durch Einw. von Chlor in Chlorsulfonsäure und nachfolgende Oxydation mit Natriumhypochlorit-Lösung (KALLE & Co., D.R.P. 408513; *Frdl.* **14**, 484). — Violettschwarzes Pulver. Löst sich in Schwefelsäure mit blauroter Farbe und schwacher Fluorescenz. — Natriumsalz. Löslich in Wasser mit gelber Farbe und starker grüner Fluorescenz.

x-Tetrachlor-perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10) $C_{24}H_8O_8Cl_4$ = $C_{20}H_4Cl_4(CO_2H)_4$. *B.* Beim Auflösen von x-Tetrachlor-perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)-dianhydrid (Syst. Nr. 2797) in Alkalilauge und Ansäuern (KALLE & Co., D.R.P. 394794; *Frdl.* **14**, 483). — Gelblicher Niederschlag. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Geht beim Erhitzen wieder in das Anhydrid über. — Gibt ein gelbes, schwer lösliches Calciumsalz.

[AMMERLAHN]

E. Pentacarbonsäuren.

1. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_{10}$.

Cyclopentan-pentacarbonsäure-(1.1.3.3.4)-pentaäthylester $C_{20}H_{30}O_{10}$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH_2}{(C_2H_5\cdot O_2C)_2C\cdot CH_2}>C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (E I 441). *B.* Bei 24-stdg. Einw. von $\alpha.\beta$-Dibrom-propionsäure-äthylester und Natriumäthylat auf Pentan-hexacarbonsäure-(1.1.3.3.5.5)-hexaäthylester in Alkohol + Äther unter Kühlung (LENNON, PERKIN, *Soc.* **1928**, 1520, 1525). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure, Eindampfen im Vakuum und kurzen Erhitzen auf 180—200° trans-Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.4).

2. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{10}$.

1. Pentacarbonsäuren $C_{23}H_{34}O_{10}$.

Norcholoidansäure $C_{23}H_{34}O_{10}$, s. untenstehende Formel ($R = HO_2C \cdot CH_2$), s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

```
                          H3C  CH(CH3)·CH2·CH2·CO2H
                 HO2C\   |  /CH\
     H3C HO2C          C         CH2
        |    |         |          |
    R·C ——CH\  CH/——CH—— ——  CH2
        |         |
  HO2C/CH\  CH2/CH2
```

2. Pentacarbonsäuren $C_{24}H_{36}O_{10}$.

Choloidansäure $C_{24}H_{36}O_{10}$, s. obenstehende Formel ($R = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$) und isomere Verbindungen, z. B. β-Isocholoidansäure, Chenocholoidansäure (= Anthropocholoidansäure), Anthropoisocholoidansäure(?), s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

3. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_{10}$.

1. Pentacarbonsäuren $C_{11}H_6O_{10}$.

Benzolpentacarbonsäure $C_{11}H_6O_{10}$, s. nebenstehende Formel (H 1006; E I 441). *B.* Neben Trimellitsäure und Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) beim Kochen von l-Cadinen (E II 5, 347) mit Braunstein und 57%iger Schwefelsäure (RUZICKA, STOLL, *Helv.* 7, 91) und bei analoger Behandlung eines durch thermische Zersetzung von Abietinsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches (RUZ., SCHINZ, MEYER, *Helv.* 6, 1089, 1091). Aus 5-Methyl-6.7-benzo-hydrindon-(1) und aus 3.5-Dimethyl-6.7-benzo-hydrindon-(1) beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 160—170° im Rohr (MAYER, MÜLLER, *B.* 60, 2283). Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Lignin (F. FISCHER, SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 208; *C.* 1922 IV, 1064) und von Braunkohle oder magerer Steinkohle (FI., SCHR., TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 258, 279, 287; *C.* 1922 IV, 1065; vgl. FI., *Abh. Kenntnis Kohle* 7, 262; *C.* 1926 II, 1480) mit Luft in Gegenwart von Sodalösung bei 200—250° und 45 bis 50 Atm. Druck. — Calciumsalz. Schwer löslich in siedendem Wasser (FI., SCHR., T., *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 258).

```
        CO2H
       /  \·CO2H
HO2C·|    |·CO2H
       \  /
        CO2H
```

Pentamethylester $C_{16}H_{16}O_{10} = C_6H(CO_2 \cdot CH_3)_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Benzolpentacarbonsäure und Methyljodid in siedendem Benzol (F. FISCHER, SCHRADER, TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5 [1922], 259) oder Äther (RUZICKA, SCHINZ, MEYER, *Helv.* 6, 1091). — Prismen oder Blättchen (aus Methanol), Nadeln (aus Wasser). F: 148,2° (F., SCHR., T.), 146—147° (R., SCHI., M.). Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Benzol, schwer in siedendem Wasser (F., SCHR., T.).

2. Pentacarbonsäuren $C_{15}H_{14}O_{10}$.

1.2-Diäthyl-benzol-pentacarbonsäure-(1¹.1².1².2¹.2²), o-Phenylen-bernsteinsäure-[α'-carboxy-bernsteinsäure] $C_{15}H_{14}O_{10} = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Umsetzung eines Gemisches aus α.α'-Dibrom-o-phenylendiessigsäure-diäthylester und o-Phenylendiessigsäure-diäthylester mit Natriummalonester in Alkohol erst bei 35—40°, dann bei Siedetemperatur, und Verseifung des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (CHALLENOR, INGOLD, *Soc.* 123, 2071, 2077). — Krystalle (aus Aceton + Chloroform). F: 187° (Zers.). Unlöslich in Benzol.

4. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_{10}$.

Pentacarbonsäuren $C_{24}H_{16}O_{10}$.

1. ***Triphenylmethan-pentacarbonsäure-(2.4.2'.4'.2'')*** $C_{24}H_{16}O_{10}$, Formel I auf S. 738. *B.* Aus 2'.4'.2''.4''-Tetramethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (m-Xylolphthalin, S. 507) durch Oxydation mit Permanganat in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Natriumamalgam und verd. Natronlauge; Ausbeute 70—75% (WEISS, SPITZER, MELZER, *M.* 47, 311). — Amorph. — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure (D: 1,84)

auf dem Wasserbad „Trimethylentriphenylmethan-triketon-4.4'-dicarbonsäure" (Formel II; Syst. Nr. 1379).

I. II. III. IV.

Pentamethylester $C_{29}H_{26}O_{10} = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther (WEISS, SPITZER, MELZER, *M.* 47, 311). — Krystalle (aus Methanol). F: 160—162°.

2. ***Triphenylmethan-pentacarbonsäure-(2.5.2'.5'.2'')*** $C_{24}H_{16}O_{10}$, Formel III. *B.* Entsteht analog Triphenylmethan-pentacarbonsäure-(2.4.2'.4'.2'') (S. 737) aus p-Xylolphthalin (S. 507); Ausbeute 25% (WEISS, SPITZER, MELZER, *M.* 47, 307, 311). — Amorph. Schwer löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf dem Wasserbad „Trimethylentriphenylmethan-triketon-3.3'-dicarbonsäure" (Formel IV; Syst. Nr. 1379).

Pentamethylester $C_{29}H_{26}O_{10} = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus der Säure und Diazomethan in Äther (WEISS, SPITZER, MELZER, *M.* 47, 307, 311). — Krystalle (aus Methanol). Schmilzt bei 138—143°. — Reagiert mit konz. Schwefelsäure wie die freie Säure.

F. Hexacarbonsäuren.

1. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{12}$.

1. Hexacarbonsäuren $C_9H_8O_{12}$.

Cyclopropanhexacarbonsäure - triäthylester - (1.2.3) - trinitril - (1.2.3), 1.2.3 - Tricyan - cyclopropan - tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester $C_{15}H_{15}O_6N_3 =$ $C_2H_5 \cdot O_2C$, NC>C< $C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, $C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 1006; E I 441)[1]. *B.* Als Hauptprodukt der Einw. von Tetrabromkohlenstoff oder Trichlornitromethan auf Natriumcyanessigester in Alkohol bei 100° (INGOLD, POWELL, *Soc.* 119, 1230; THORPE, Priv.-Mitt.). Durch Einw. von Dischwefeldichlorid auf Cyanessigester in siedendem Benzol (NAIK, *Soc.* 119, 1239). — F: 117—118° (N.).

2. Hexacarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Cyclobutan - tetracarbonsäure - (1.1.3.3) - diessigsäure - (2.4) - hexaäthylester $C_{24}H_{36}O_{12} = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C<[CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)]_2>C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Diese Konstitution wird von INGOLD, PERREN, THORPE (*Soc.* 121, 1768) der H 1008 als Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-dimalonsäure-(2.4)-hexaäthylester formulierten Verbindung von GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER (*J. pr.* [2] 80, 435) zugeschrieben. — *B.* Mechanismus der Bildung aus α-Carboxy-glutaconsäure-triäthylester (Isoaconitsäure-triäthylester): I., P., TH., *Soc.* 121, 1769. — Farbloses, ziemlich zähflüssiges Öl. Nicht ohne Zersetzung destillierbar (I., P., TH., *Soc.* 121, 1784). Enthält wahrscheinlich geringe Mengen Penten-(4)-pentacarbonsäure-(1.1.3.3.5)-essigsäure-(2)-hexaäthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH{:}CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ und gibt deshalb mit Eisenchlorid eine braune Färbung und entfärbt geringe Mengen Permanganat.

3. Hexacarbonsäuren $C_{13}H_{14}O_{12}$.

1. ***Cycloheptan - hexacarbonsäure-(1.1.2.2.4.6 [oder 1.1.3.3.4.6 oder 1.1.3.3.5.6])*** $C_{13}H_{14}O_{12}$, Formel I oder II oder III. *B.* Durch Verseifung des Hexamethyl-

I: $H_2C<^{CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2}_{CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2}$ (die beiden $C(CO_2H)_2$ verbunden)

II: $H_2C<^{C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2}_{CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H}$

III: $H_2C<^{C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H}_{C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H}$

[1]) In der Literatur meist als Dicyanbernsteinsäurediäthylester bezeichnet.

esters mit siedendem Barytwasser (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **104**, 200). — Schaumige Masse mit $2 H_2O$ (aus Wasser beim Verdunsten im Vakuum). Wasserfreies feinkrystallines Pulver (aus Eisessig oder Ameisensäure), F: 177° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in Eisessig und Ameisensäure. — Geht beim Kochen mit Wasser und einer Spur Salzsäure in Cycloheptan-tetracarbonsäure-(1.2.4.6) über.

Hexamethylester $C_{19}H_{26}O_{12} = C_7H_8(CO_2\cdot CH_3)_6$. *B.* Beim Schütteln von Tricyclononandion-tetracarbonsäure-tetramethylester (Syst. Nr. 1392) mit Natriummethylat-Lösung (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **104**, 175, 176, 199). — Nadeln (aus Isoamylalkohol), Prismen (aus Methanol oder Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Eisessig, Isoamylalkohol und Xylol, fast unlöslich in kaltem Methanol und Alkohol.

2. ***Cyclobutan - tetracarbonsäure - (1.1.3.3) - essigsäure - (2) - [α - propionsäure] - (4)*** $C_{13}H_{14}O_{12} = HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\!<\!\begin{smallmatrix}C(CO_2H)_2\\C(CO_2H)_2\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

3 - Cyan - cyclobutan - tricarbonsäure - (1.1.3) - essigsäure - (2) - [α-propionsäure] - (4)-pentaäthylester $C_{23}H_{33}O_{10}N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC\!<\!\begin{smallmatrix}C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\\C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Aufbewahren von je 1 Mol α-Carboxy-glutaconsäure-triäthylester und γ-Methyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester bei Gegenwart von Piperidin (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1788). — Prismen (aus Petroläther). F: 81°.

4. Hexacarbonsäuren $C_{14}H_{16}O_{12}$.

1.3 - Dicyan - cyclobutan - dicarbonsäure - (1.3) - di - [α - propionsäure] - (2.4) - tetraäthylester $C_{22}H_{30}O_8N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot HC\!<\!\begin{smallmatrix}C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\\C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Methyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester bei 3-monatigem Aufbewahren ohne Zusatz oder bei 1—2-tägigem Aufbewahren in Gegenwart von Piperidin (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1787). — Krystallisiert in Nadeln und Plättchen; beide Formen schmelzen bei 87°. — Geht bei kurzem Erwärmen mit 2 Mol Natriumäthylat-Lösung wieder in γ-Methyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester über. Gibt bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge α-Methyl-glutaconsäure. Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure erhält man höherschmelzende und niedrigerschmelzende Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-di-[α-propionsäure]-(2.4).

5. Hexacarbonsäuren $C_{22}H_{32}O_{12}$.

Biloidansäure $C_{22}H_{32}O_{12}$, s. untenstehende Formel ($R = CO_2H$), s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

```
                                H3C  CH(CH3)·CH2·CH2·CO2H
                        HO2C\   |  /CH\
           H3C HO2C          C       CH2
                  |          |        |
H2C/  CH2\  C  /  CH\  CH  /CH  ····  CH2
 |          |          |
HO2C       CO2H        R
```

6. Hexacarbonsäuren $C_{23}H_{34}O_{12}$.

Solannellsäure $C_{23}H_{34}O_{12}$, s. obenstehende Formel ($R = CH_2\cdot CO_2H$), s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

2. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{12}$.

1. Hexacarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_{12}$.

1. ***Dicyclopropyl-hexacarbonsäure-(2.2.3.2'.2'.3')***, Cyclopropylcyclopropan-hexacarbonsäure $C_{12}H_{10}O_{12} = \begin{smallmatrix}HO_2C\cdot HC\\(HO_2C)_2C\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot HC\!<\!\begin{smallmatrix}CH\cdot CO_2H\\C(CO_2H)_2\end{smallmatrix}$.

a) ***Feste Dicyclopropyl-hexacarbonsäure-(2.2.3.2'.2'.3')*** $C_{12}H_{10}O_{12} = (HO_2C)_3C_3H_2\cdot C_3H_2(CO_2H)_3$. *B.* Durch 4-stdg. Erwärmen der Ester mit der berechneten Menge alkoh. Natronlauge (FARMER, *Soc.* **123**, 3335, 3339). — Krystallpulver (aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes durch Salzsäure). F: 197° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in

organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder besser beim Erhitzen mit Wasser auf 180° Dicyclopropyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3') und andere Produkte. Entfärbt in geringen Mengen zugesetzte Permanganat-Lösung erst nach ca. 15 Min. Nimmt bei Überführung in das Chlorid und nachfolgendem 2-tägigem Erwärmen mit Brom auf dem Wasserbad im Sonnenlicht nur geringe Mengen Brom auf. — Natriumsalz $Na_6C_{12}H_4O_{12}+aq$. Prismen (aus Wasser). Wird bei 130° wasserfrei und zerfällt dabei zu einem feinen Pulver. — Bariumsalz. Unlöslich in Wasser.

Fester Dicyclopropyl-hexacarbonsäure-(2.2.3.2'.2'.3')-hexamethylester $C_{18}H_{22}O_{12}$ = $(CH_3\cdot O_2C)_3C_3H_2\cdot C_3H_2(CO_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Neben dem flüssigen Isomeren (s. u.) bei der Einw. von 2 Mol Natriummalonsäure-dimethylester auf trans-trans- oder cis-cis-α.α'-Dichlor-muconsäure-dimethylester (E II 2, 672, 674) in Methanol, zuletzt auf dem Wasserbad; zur Trennung der Isomeren gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser und schüttelt mit Äther, in dem sich nur das flüssige Isomere löst (FARMER, *Soc.* 123, 3335, 3338). — Prismen (aus Methanol oder Benzol). F: 148°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Hydrolyse mit der berechneten Menge alkoh. Natronlauge feste Dicyclopropyl-hexacarbonsäure-(2.2.3.2'.2'.3').

Fester Dicyclopropyl-hexacarbonsäure-(2.2.3.2'.2'.3')-hexaäthylester $C_{24}H_{34}O_{12}$ = $(C_2H_5\cdot O_2C)_3C_3H_2\cdot C_3H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Neben dem flüssigen Isomeren (s. u.) bei der Einw. von 2 Mol Natriummalonester auf trans-trans- oder cis-cis-α.α'-Dichlor-muconsäure-diäthylester in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad; Trennung der Isomeren erfolgt wie bei den Methylestern (FARMER, *Soc.* 123, 3335, 3339). — Prismen (aus Alkohol). F: 90°. — Verhält sich bei der Hydrolyse mit alkoh. Natronlauge wie der Methylester.

b) ***Flüssige Dicyclopropyl-hexacarbonsäure-(2.2.3.2'.2'.3')*** $C_{12}H_{10}O_{12}$ = $(HO_2C)_3C_3H_2\cdot C_3H_2(CO_2H)_3$. Ist wahrscheinlich sterisch nicht einheitlich und enthält ungesättigte Beimengungen. — *B.* Durch Verseifung des Hexamethylesters oder des Hexaäthylesters (s. u.) mit der berechneten Menge alkoh. Natronlauge (FARMER, *Soc.* 123, 3340). — Gelblicher Sirup.

Flüssiger Dicyclopropyl-hexacarbonsäure-(2.2.3.2'.2'.3')-hexamethylester $C_{18}H_{22}O_{12}$ = $(CH_3\cdot O_2C)_3C_3H_2\cdot C_3H_2(CO_2\cdot CH_3)_3$. *B.* s. o. beim festen Isomeren. — Sehr zähe, in der Kälte nahezu harzartige gelbliche Flüssigkeit. Kp_4: 230° (FARMER, *Soc.* 123, 3339). Leicht löslich in siedendem Methanol, löslich in Äther. — Gibt bei der Hydrolyse mit der berechneten Menge alkoh. Natronlauge flüssige Dicyclopropyl-hexacarbonsäure-(2.2.3.2'.2'.3').

Flüssiger Dicyclopropyl-hexacarbonsäure-(2.2.3.2'.2'.3')-hexaäthylester $C_{24}H_{34}O_{12}$ = $(C_2H_5\cdot O_2C)_3C_3H_2\cdot C_3H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* s. o. beim festen Isomeren. — Gleicht der vorangehenden Verbindung (FARMER, *Soc.* 123, 3339).

2. ***Bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-dimalonsäure-(1.3)*** $C_{12}H_{10}O_{12}$ = $(HO_2C)_2CH\cdot C$—$CH\cdot CO_2H$ / $HO_2C\cdot HC$—$C\cdot CH(CO_2H)_2$.

Tetraäthylester $C_{20}H_{26}O_{12}$ = $[(C_2H_5\cdot O_2C)(HO_2C)CH]_2C_4H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (?) (E I 442). Die Existenz dieser Verbindung ist fraglich (vgl. den folgenden Artikel).

Hexaäthylester $C_{24}H_{34}O_{12}$ = $[(C_2H_5\cdot O_2C)_2CH]_2C_4H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (E I 442). Die Existenz dieser Verbindung ist fraglich; das von GUTHZEIT, HARTMANN (*J. pr.* [2] 81, 377) benutzte Ausgangsmaterial (s. u.) konnte nicht erhalten werden (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, *Soc.* 1936, 146).

2.4-Dichlor-bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-bis-chlormalonsäure-(1.3)-hexaäthylester $C_{24}H_{30}O_{12}Cl_4$ = $(C_2H_5\cdot O_2C)_2CCl\cdot C$—$CCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $C_2H_5\cdot O_2C\cdot ClC$—$C\cdot CCl(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (E I 442). Konnte nach den Angaben von GUTHZEIT, HARTMANN (*J. pr.* [2] 81, 376) nicht erhalten werden (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, *Soc.* 1936, 146).

3. ***Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-diessigsäure-(1.3)*** $C_{12}H_{10}O_{12}$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot C$—$C(CO_2H)_2$ / $(HO_2C)_2C$—$C\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Tetraäthylester $C_{20}H_{26}O_{12}$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot C$—$C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ / $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C$—$C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?) (E I 443). Ist als Cyclopentanol-(5)-pentacarbonsäure-(1.1.2.2.4)-tetraäthylester-(1.1.2.2)-essigsäure-(3) $C_{20}H_{28}O_{13}$ zu formulieren (vgl. INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, *Soc.* 1936, 145, 147, 151).

Hexaäthylester $C_{24}H_{34}O_{12}$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C$—$C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ / $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C$—$C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?) (E I 443). Ist als Cyclopentanol-(5)-pentacarbonsäure-(1.1.2.2.4)-essigsäure-(3)-hexaäthylester $C_{24}H_{36}O_{13}$ zu formulieren (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, *Soc.* 1936, 145, 147, 151).

Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-bis-dichloressigsäure-(1.3)-hexaäthylester $C_{24}H_{30}O_{12}Cl_4$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CCl_2\cdot C$—$C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ / $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C$—$C\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?) (E I 443). Konnte nach den Angaben von GUTHZEIT, HARTMANN (*J. pr.* [2] 81, 375) nicht erhalten werden (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, *Soc.* **1936**, 146).

Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-bis-dibromessigsäure-(1.3)-hexaäthylester $C_{24}H_{30}O_{12}Br_4$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CBr_2\cdot C$—$C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ / $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C$—$C\cdot CBr_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?) (E I 443). Konnte nach den Angaben von GUTHZEIT, HARTMANN (*J. pr.* [2] 81, 374) nicht erhalten werden (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, *Soc.* **1936**, 146).

2. Hexacarbonsäuren $C_{24}H_{34}O_{12}$.

Chollepidansäure $C_{24}H_{34}O_{12}$, s. untenstehende Formel, s. 4. Hauptabteilung, Sterine.

```
                               H3C  CH(CH3)·CH2·CH2·CO2H
                         HO2C-\ |  /CH-\  CH2
           HO2C HO2C         C          |
     H2C-CH2-\ |  /-CH-\ CH -CH    CH2
       |       C         |   
   HO2C  HO2C-HC-\ CH2 -CH2
```

3. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_{12}$.

1. Hexacarbonsäuren $C_{12}H_6O_{12}$.

Benzolhexacarbonsäure, Mellitsäure $C_{12}H_6O_{12}$, s. nebenstehende Formel (H 1008; E I 443). *B.* Neben anderen Produkten bei 10-tägigem Kochen von Cupren (E II 1, 220) mit Salpetersäure (D: 1,32) (KAUFMANN, SCHNEIDER, *B.* 55, 278, 279). Über Bildung beim Aufbewahren von Eichenholz-Humin im Sonnenlicht vgl. v. LIPPMANN, *B.* 54, 3113. Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Lignin oder Braunkohle mit Luft in Gegenwart von Sodalösung bei 200—250° und 45—50 Atm. Druck (F. FISCHER, SCHRADER, TREIBS, *Abh. Kenntnis Kohle* 5, 208, 229, 244, 247; *C.* **1922** IV, 1064, 1065). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von mit Benzol unter Druck extrahierter Durham-Steinkohle mit alkal. Permanganat-Lösung bei 70° (BONE, QUARENDON, *Pr. roy. Soc.* [A] 110, 539, 541; *C.* **1926** I, 2860). Über Bildung bei der Oxydation von Norit mit Permanganat vgl. NELLENSTEYN, *Chem. Weekb.* 22, 567; *C.* **1926** II. 11. — *Darst.* Man erhitzt 2 g Triäthylmesitylen mit 7 cm³ Salpetersäure (D: 1,50) und 2,5 cm³ Wasser 3 Stdn. auf 130°, gibt weitere 2 cm³ Salpetersäure zu und erhitzt 6 Stdn. auf 160—170° (PHILIPPI, RIE, *M.* 42, 8). Zur Darstellung durch Oxydation von Holzkohle mit Salpetersäure (H 1008; E I 443) vgl. noch LURIA, *C.* **1928** I, 2501. Darstellung durch anodische Auflösung von Kohleelektroden in 5%iger Natronlauge (vgl. H 1008): LORENZ, HAUSMANN, D.R.P. 318200; *C.* **1920** II, 492; *Frdl.* 13, 273.

```
        CO2H
HO2C·/‾‾‾\·CO2H
HO2C·\___/·CO2H
        CO2H
```

Wirkung von Mellitsäure auf die Quellung des Caseins: ISGARYSCHEW, POMERANZEWA, *Koll.-Z.* 38, 236; *C.* **1926** I, 3129. Koagulierende Wirkung auf alkal. Caseinlösungen: ISG., BOGOMOLOWA, *Koll.-Z.* 38, 239; *C.* **1926** I, 3306.

Das neutrale Natriumsalz wird beim Erhitzen mit Wasser unter Druck bei Temperaturen bis 400° nur wenig verändert; bei 6-stdg. Erhitzen mit Wasser auf 450° unter Druck erhält man Benzol als Hauptprodukt; beim Erhitzen mit Wasser und 1 Mol Schwefelsäure auf 400° bilden sich Isophthalsäure, Benzoesäure und andere Produkte (SCHRADER, FRIEDRICH, *Abh. Kenntnis Kohle* 6, 108; *C.* **1924** I, 2424). Mellitsäure liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 150° bis 160° ein Gemisch von Mellitsäure-dianhydrid und -trianhydrid (PHILIPPI, *A.* 428, 293). Über Produkte, die beim Kochen mit Hydrazin entstehen, vgl. LURIA, *C.* **1928** I, 2501. — Mikrochemischer Nachweis in Form verschiedener Salze: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 399.

E I 444, Z. 18 v. o. statt „Am. Soc. 32, 187" lies „Am. Soc. 32, 198".

Ammoniumsalz (vgl. H 1009). Die Löslichkeit in Wasser wird durch Ammoniak erniedrigt (WEITZ, *Z. El. Ch.* 31, 546). — Lithiumsalz $Li_6C_{12}O_{12}+9H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser (LURIA, *C.* **1928** I, 2501). — Natriumsalz (vgl. H 1009). Löst sich in ca. 10000 Tln. 96%igem Alkohol (SCHRADER, FRIEDRICH, *Abh. Kenntnis Kohle* 6 [1923], 110). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: LORENZ, SCHEUERMANN, *Z. anorg. Ch.* 117, 130. — Cadmiumsalz. Mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser (LU.). — Cer(III)-salz $Ce_2C_{12}O_{12}$

$+9H_2O$. Amorph. Unlöslich in Wasser (Lu.). — Uranylsalz $(UO_2)_3C_{12}O_{12}+12H_2O$. Gelbes mikrokrystallines Pulver. Gibt über konz. Schwefelsäure $3H_2O$ ab (Lu.). Unlöslich in Wasser.

2. Hexacarbonsäuren $C_{16}H_{14}O_{12}$.

1.2-Diäthyl-benzol-hexacarbonsäure-(1¹.1².1².2¹.2².2²), o-Phenylen-bis-[α'-carboxy-bernsteinsäure] $C_{16}H_{14}O_{12} = C_6H_4[CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)_2]_2$. *B.* Durch Umsetzung von α.α'-Dibrom-o-phenylendiessigsäure-diäthylester mit Natriummalonester in Alkohol erst bei 35—40°, dann bei Siedetemperatur, und nachfolgende Verseifung mit alkoh. Kalilauge (CHALLENOR, INGOLD, *Soc.* **123**, 2071, 2076). — Krystalle (aus Aceton + Chloroform). F: 187° (Zers.).

G. Heptacarbonsäuren.

Heptacarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{14}$.

1. Heptacarbonsäuren $C_{13}H_{12}O_{14}$.

Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-essigsäure-(2)-malonsäure-(4)-heptaäthylester $C_{27}H_{40}O_{14} = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2\cdot C_2H_5)_2}{C(CO_2\cdot C_2H_5)_2}{>}CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylester vom Schmelzpunkt 103° beim Aufbewahren eines Gemisches aus α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester und α-Carboxy-glutaconsäure-triäthylester bei Gegenwart von Piperidin (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1788). — Nadeln (aus Äther). F: 92°.

2. Heptacarbonsäuren $C_{14}H_{14}O_{14}$.

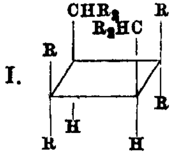
3-Cyan-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.1.3)-[α-propionsäure]-(2)-malonsäure-(4)-hexaäthylester $C_{26}H_{37}O_{12}N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)}{C(CO_2\cdot C_2H_5)_2}{>}CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 2 Monate langem Aufbewahren eines Gemisches aus α-Cyan-γ-methyl-glutaconsäure-diäthylester und α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester bei Gegenwart von Piperidin (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1788). — Ziemlich viscose Flüssigkeit. Kp_{15}: 260° (unter geringer Zersetzung). — Gibt (wahrscheinlich infolge Beimengung ungesättigter Isomerer) mit Eisenchlorid eine bräunlichgelbe Färbung und reduziert Permanganat-Lösung.

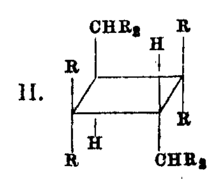
H. Oktacarbonsäuren.

1. Oktacarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_{16}$.

Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylester vom Schmelzpunkt 103° $C_{30}H_{44}O_{16} = (C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2\cdot C_2H_5)_2}{C(CO_2\cdot C_2H_5)_2}{>}CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 1011; E I 444). Besitzt nach INGOLD, PERREN, THORPE (*Soc.* **121**, 1779) die Konfigurationsformel I ($R = CO_2\cdot C_2H_5$). — *B.* Entsteht in quantitativer Ausbeute bei 2 Monate langem Aufbewahren von α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (vgl. H 1011) in Gegenwart von 0,05 Gewichtsteilen Piperidin (I., P., TH., *Soc.* **121**, 1784). Bildet sich ferner bei der Einw. von Piperidin auf Penten-(4)-hexacarbonsäure-(1.1.3.3.5.5)-malonsäure-(2)-oktaäthylester (E II 2, 719) (I., P., TH., *Soc.* **121**, 1786). — Geht beim Schmelzen oder Aufbewahren in Lösung, besonders bei Gegenwart von Piperidin, bis zu einem bei ca. 80% Cyclobutan-Derivat liegenden Gleichgewicht in Penten-(4)-hexacarbonsäure-(1.1.3.3.5.5)-malonsäure-(2)-oktaäthylester über. Wandelt sich beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung vollständig in α.γ-Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester um.

Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3 oder 1.1.2.2)-dimalonsäure-(2.4 oder 3.4)-oktaäthylester vom Schmelzpunkt 87—88° $C_{30}H_{44}O_{16} = (C_2H_5\cdot O_2C)_4C_4H_2[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$ (H 1012; E I 445). Wird von INGOLD, PERREN, THORPE (*Soc.* **121**, 1779) als trans-Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylester (Formel II; $R = CO_2\cdot C_2H_5$) angesehen.

I. 

II. 

2. Oktacarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_{16}$.

Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-dimalonsäure-(1.3)-hexaäthylester(?) $C_{26}H_{34}O_{16}$ = $(C_2H_5\cdot O_2C)(HO_2C)CH\cdot C$—$C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ / $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C$—$C\cdot CH(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?) (E I 445). Ist wahrscheinlich als Hexaäthylester der Hexadien-(1.5)-oktacarbonsäure-(1.1.3.3.4.4.6.6) $(HO_2C)_2C$: $CH\cdot C(CO_2H)_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH:C(CO_2H)_2$ zu formulieren (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, *Soc.* **1936**, 148). — F: 192° (Zers.) (I., SH., *Soc.* **1930**, 1621). — Das Natriumsalz $Na_4C_{26}H_{30}O_{16}$ existiert nicht (I., P., SH., *Soc.* **1936**, 145).

Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-dimalonsäure-(1.3)-oktaäthylester $C_{30}H_{42}O_{16}$ = $(C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot C$—$C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ / $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C$—$C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (?) (E I 9, 445; vgl. H 2, 878). Die von GUTHZEIT, HARTMANN (*J. pr.* [2] **81**, 330) so formulierte Verbindung hat auch in der von FALTIS, PIRSCH (*B.* **60**, 1626) als Allentetracarbonsäure-tetraäthylester bezeichneten Verbindung vorgelegen (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1930**, 1621); sie ist nach INGOLD, PAREKH, SHOPPEE (*Soc.* **1936**, 148) vielleicht als Hexadien-(1.5)-oktacarbonsäure-(1.1.3.3.4.4.6.6)-oktaäthylester $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C:CH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ zu formulieren. — *B.* Entsteht aus α-Brom-α.γ-dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (E II 2, 714) bei längerem Kochen mit 3 Mol Silberoxyd in Alkohol (FALTIS, PIRSCH, *B.* **60**, 1625) oder mit Trinatriumphosphat in Alkohol, in geringerer Menge auch beim Kochen mit Natriumcarbonat in Alkohol (PI., *B.* **61**, 33, 36). — F: 86° (I., SH.), 84° (F., PI.). — Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck 6-Äthoxy-pyron-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und andere Produkte (I., SH., *Soc.* **1930**, 1620). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat nicht hydriert und nimmt kein Brom auf (F., PI., *B.* **60**, 1622). Die Angaben von GUTHZEIT, HARTMANN (E I 445) über die Einw. von Halogenen konnten INGOLD, PAREKH, SHOPPEE (*Soc.* **1936**, 146) nicht bestätigen.

Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-bis-brommalonsäure-(1.3)-oktaäthylester $C_{30}H_{40}O_{16}Br_2 = (C_2H_5\cdot O_2C)_4C_4[CBr(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$ (?) (E I 445). Konnte nicht wieder erhalten werden (INGOLD, PAREKH, SHOPPEE, *Soc.* **1936**, 146). [OSTERTAG]

Register [1]).

[1]) Dieses Register ist erstmalig so ausgestaltet worden, daß es gleichzeitig als Register für Band 9 des Hauptwerks und des Ergänzungswerks I dient. Die Bearbeitung folgt den Grundsätzen, die in der Anleitung zur Benutzung des alphabetischen General-Sachregisters (H 28, III) niedergelegt sind. Die auf das Hauptwerk oder Ergänzungswerk I bezüglichen Seitenzahlen sind in Klammern gesetzt und mit H bzw. E I gekennzeichnet.

B.

Benzyliden- s. a. Benzal-

Bis- s. a. Di-

Bis- s. a. Di-

Bis- s. a. Di-

C.

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. Bis-

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Nachträge und Berichtigungen.

Hauptwerk Band 1.

Seite 527 Zeile 23—25 v. o. Der Passus „Verwendung... *B.* 28 Ref., 827.“ ist nach S. 528 Zeile 5 v. u. in den Artikel Pentaerythrit-tetranitrat zu verschieben.

Ergänzungswerk II Band 1.

Seite 42 Zeile 12—13 v. o. streiche „; des binären Systems mit Tetryl (N-Nitro-N-methyl-2.4.6-trinitro-anilin): Jefremow, Tichomirowa, *C.* **1929** I, 745“.

„ 104 „ 21 v. u. statt „4-Oximino-3-anilino-2-methyl-butan“ lies „3-Oximino-2-anilino-2-methyl-butan“.

„ 124 „ 11 v. u. statt „linksdrehenden“ lies „rechtsdrehenden“.

„ 481 „ 6 v. o. statt „*Am. Soc.* **42**, 861“ lies „*Am. Soc.* **49**, 861“.

„ 833 „ 10 v. u. statt „Cyclohexylamin“ lies „Dicyclohexylamin“.

Ergänzungswerk II Band 3/4.

Seite 185 Zeile 14 v. u. nach „Alkohol“ füge zu „und anschließenden Verestern mit p-Toluolsulfonsäure-äthylester“.

„ 306 „ 1—2 v. u. Digitalonsäure ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] als 3-Methyl-d-fuconsäure

```
       H   OH  O·CH3 H
       ·   ·   ·     ·
CH3·C   C   C--------C·CO2H
       ·   ·   ·     ·
       OH  H   H     OH
```

erkannt worden (vgl. O. Th. Schmidt, Mayer, Distelmaier, *Naturwiss.* **31** [1943], 247; *A.* **555** [1944], 26; Sch., Wernicke, *A.* **556** [1944], 179; Reber, Reichstein, *Helv.* **29** [1946], 343).

„ 575 „ 18 v. u. statt „**Dimethylcarbamidsäure-S-carboxymethylester**“ lies „**Dimethylthiocarbamidsäure-S-carboxymethylester**“.

„ 844 „ 10 v. u. streiche „$[\alpha]_D^{19}$: +16,5° (Wasser; p = 4,6) (B., Z.).“

„ 902 „ 28—31 v. o. streiche den Satz „Durch Umsetzung... *C.* **1927** I, 1463).“

„ 911 „ 9 v. o. nach „*C.* **1926** II, 1129).“ schalte ein „Entsteht auch bei analoger Umsetzung von Succinaldehydsäure-äthylester und nachfolgender Verseifung (Sugasawa, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 65; *C.* **1927** I, 1463).“

„ 1093, 2. Spalte ersetze Zeile 2—3 v. o. durch „chlorid 573.“

Ergänzungswerk II Band 5.

Seite 105 Zeile 12 v. o. statt „(0,8 mm)“ lies „($^1/_8$ mm)“.

„ 130, 6. Spalte der Tabelle. Das Eutektikum des Systems mit p-Toluidin enthält nicht 23,4, sondern 79,8 Mol-% Benzol.

„ 141 Zeile 32 v. o. statt „S. 7, 23, 63“ lies „S. 7, 23, 33“.

„ 239 „ 19 v. o. statt „2.4-Dibrom-3-amino-toluol“ lies „4.6-Dibrom-3-amino-toluol“.

„ 440 „ 6 v. u. statt „*Bl.* [4] 41, 1941“ lies „*Bl.* [4] 41, 1491“.

„ 568 „ 13 v. u. statt „Wasser und Phenylsenföl“ lies „Phenylsenföl und Wasser“.

„ 710 „ 11—12 v. o. statt „9.12-Dibenzyliden-diphensuccindandiol-(9.12)“ lies „9.12-Dibenzyl-diphensuccindandiol-(9.12)“.

Ergänzungswerk II Band 6.

Seite 75 Zeile 24—23 v. u. statt „einem Gemisch der Hydrochloride von cis- und trans-9-Amino-dekalin" lies „dem Hydrochlorid des trans-9-Amino-dekalins".

„ 75 „ 22 v. u. statt „$\Delta^{1(9)}$-Oktalin" lies „überwiegenden Mengen Δ^{9}-Oktalin und wenig $\Delta^{1(9)}$-Oktalin".

„ 107 „ 14 v. o. statt „*Bl.* [4] **29**, 478; *C. r.* **117**, 959" lies „*Bl.* [4] **39**, 478; *C. r.* **177**, 959".

„ 239 „ 11 v. o. statt „**2.x.x-Trijod-3-nitro-phenol**" lies „**x-Trijod-2(oder 4)-nitro-phenol(?)**".

„ 239 „ 12 v. o. statt „4-Nitro-salicylsäure oder nicht näher beschriebener 6-Nitro-salicylsäure" lies „3-Nitro-salicylsäure oder 5-Nitro-salicylsäure".

„ 253 „ 7 v. o. Formel VI ist durch die nebenstehende zu ersetzen.

OH, I, NO_2, I, I, NO_2 (Benzolring)

„ 253 „ 9 v. o. statt „**2.4.6-Trijod-3.5-dinitro-phenol**" lies „**3.5.6-Trijod-2.4-dinitro-phenol**".

„ 253 „ 10 v. o. statt „4.6-Dinitro-salicylsäure" lies „3.5-Dinitro-salicylsäure".

„ 320 „ 16—14 v. u. streiche den Passus „Neben 4-Brom-phenylselencyanid... (Ch., P., H.)."

„ 320 „ 12 v. u. statt „4.4'-Dibrom-diphenylselenid" lies „4.4'-Dibrom-diphenyl-diselenid".

„ 525 „ 5 v. o. statt „Methanethol" lies „Metanethol".

„ 666. Die neben Zeile 14—20 v. o. stehende Formel ist durch die nebenstehende zu ersetzen.

CH_3, $\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH:CH_2$, OH (Benzolring)

„ 1175, 2. Spalte nach Zeile 29 v. o. füge zu „— phenyläthylalkohol 544."

„ 1212, 1. Spalte, Z. 29 v. u. ist durch „Metanethol 525." zu ersetzen und vor Zeile 32 v. u. zu verschieben.

„ 1233, 3. Spalte Zeile 4 u. 5 v. o. statt „1123" lies „1124".

Ergänzungswerk II Band 7.

Seite 95, Tabelle 2, Zeile 7 v. u. Das Eutektikum im System mit Tetryl enthält nicht 26,7 Mol.-%, sondern 26,7 Gew.-% Campher.

„ 172 Zeile 12 v. o. statt „Dibenzylamin" lies „Benzylamin".

„ 282 „ 13 v. u. statt „Zimtsäurenitril" lies „3-Nitro-zimtsäurenitril".

„ 430 „ 26—27 v. o. streiche „; Staudinger, Meyer, *Helv.* **5**, 677".

„ 476 „ 21 v. u. statt „**2.7.5'-Trichlor-[benzo-1'.2':3.4-fluorenon]**" lies „**2.7.4'-Trichlor-[benzo-1'.2':3.4-fluorenon]**".

Ergänzungswerk II Band 8.

Seite 157 nach Zeile 14 v. u. schalte ein:

„7 a. ***α-[3-Oxy-benzyliden]-propionaldehyd, 3-Oxy-α-methyl-zimtaldehyd*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$.

6-Nitro-3-methoxy-α-methyl-zimtaldehyd $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Kondensation von 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd mit Propionaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei Zimmertemperatur und Kochen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid (Willimott, Simpson, *Soc.* **1926**, 2810). — Gelbliche Tafeln (aus Benzol). F: 115° bis 116°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure 6-Methoxy-3-methyl-chinolin."

Seite 158 nach Zeile 14 v. o. schalte ein:

„8a. ***5-Oxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Oxo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1), 5-Oxy-tetralon-(1)*** $C_{10}H_{10}O_2$, Formel I. *B.* Aus 1.5-Dioxy-naphthalin bei partieller Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin unter Druck (SCHROETER, Tetralin-Ges., D.R.P. 352720; *C.* **1922** IV, 158; *Frdl.* **14**, 458). — Krystalle. F: 156—157°. Löslich in Alkalien.

Semicarbazon $C_{11}H_{13}O_2N_3 = HO\cdot C_{10}H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 224° (SCHROETER, Tetralin-Ges., D.R.P. 352720; C. **1922** IV, 158; *Frdl.* **14**. 458).

8b. ***6-Oxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5-Oxo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2), 6-Oxy-tetralon-(1)*** $C_{10}H_{10}O_2$, Formel II (R = H).

6-Methoxy-tetralon-(1) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel II ($R = CH_3$). *B.* Bei der Oxydation von 6-Methoxy-tetralin mit Chromessigsäure (J. D. RIEDEL, D.R.P. 397150; *C.* **1924** II, 1405; *Frdl.* **14**, 460). — Prismen von angenehmem Geruch (aus Ligroin). F: 80°. Kp_{11}: 171°.

Oxim $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_9:N\cdot OH$. F: 133° (J. D. RIEDEL, D.R.P. 397150; *C.* **1924** II, 1405; *Frdl.* **14**, 460).

Semicarbazon $C_{12}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 233° (J. D. RIEDEL, D.R.P. 397150; *C.* **1924** II, 1405; *Frdl.* **14**, 460).

8c. ***7-Oxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 8-Oxo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(2), 7-Oxy-tetralon-(1)*** $C_{10}H_{10}O_2$, Formel III (R = H). *B.* Durch Diazotieren von 7-Amino-tetralon-(1) in schwefelsaurer Lösung und Verkochen (v. BRAUN, *A.* **451**, 43). — Krystalle (aus Wasser). F: 159°. Löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Benzol.

7-Methoxy-tetralon-(1) $C_{11}H_{12}O_2$, Formel III ($R = CH_3$). *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 7-Oxy-tetralon-(1) in alkal. Lösung (v. BRAUN, *A.* **451**, 43). Aus γ-[4-Methoxy-phenyl]-buttersäure durch Behandlung mit Aluminiumchlorid (J. D. RIEDEL, D.R.P. 397150; *C.* **1924** II, 1405; *Frdl.* **14**, 460) oder durch Überführung in das Chlorid und folgende Destillation im Vakuum oder Behandlung mit Aluminiumchlorid in Petroläther (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* **56**, 630). — Tafeln (aus Benzin + Benzol). F: 60° (v. B.), 60—61° (K., SCH.), 63° bis 64° (J. D. R.). Sehr schwer löslich in Wasser (v. B.).

7-Acetoxy-tetralon-(1) $C_{12}H_{12}O_3$, Formel III ($R = CH_3\cdot CO$). Krystalle (aus Alkohol). F: 82° (v. BRAUN, *A.* **451**, 43).

7-Methoxy-tetralon-(1)-semicarbazon $C_{12}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_9:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 222° (J. D. RIEDEL, D.R.P. 397150; *C.* **1924** II, 1405; *Frdl.* **14**, 460), 222—224° bei schnellem Erhitzen (KROLLPFEIFFER, SCHÄFER, *B.* **56**, 630)."

Seite 285 Zeile 14—12 v. u. Der Passus „Gibt mit Acetanhydrid ... umgewandelt wird." gehört in den Artikel β-3.4-Dimethoxy-benzaldoxim (Zeile 23—19 v. u.).

„ 455 „ 18 v. o. statt „4.6-Dioxy-isophthalaldehyddianils" lies „2.4-Dioxy-isophthalaldehyddianils".

„ 488 „ 20 v. u. statt „weinrote" lies „blaugrüne".

„ 488 „ 4 v. u. statt „491" lies „891".

„ 493 „ 27 v. o. statt „in Wasser" lies „in verd. Kalilauge".

Seite 505 Zeile 8—9 v. o. streiche „oder beim Behandeln mit 2 Mol Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure".
„ 518 „ 14 v. o. statt „2.5-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-benzoyl]-terephthalsäure (?)" lies „2.5-Bis-[2.5-dibrom-4-oxy-benzoyl]-terephthalsäure(?)".

Hauptwerk Band 9.

Seite 424 Zeile 12 v. u. statt „2 Mol.-Gew." lies „1 Mol.-Gew."; statt „1 Mol.-Gew." lies „2 Atomen".
„ 908 „ 22—27 v. o. Die als Mononitril der β-m-Tolyl-glutaconsäure formulierte Verbindung ist als 2.6-Dioxy-4-m-tolyl-pyridin erkannt (Gibson, Simonsen, *Soc.* **1929**, 1075).
„ 909 Textzeile 10—7 v. u. Die als β-Methyl-α-benzyl-glutaconsäure-γ-nitril formulierte Verbindung ist als 2.6-Dioxy-4-methyl-3-benzyl-pyridin erkannt (Gibson, Simonsen, *Soc.* **1929**, 1075).
„ 911 Zeile 28—32 v. o. Die als β-[4-Isopropyl-phenyl]-glutaconsäure-γ-nitril formulierte Verbindung ist als 2.6-Dioxy-4-[4-isopropyl-phenyl]-pyridin erkannt (Gibson, Simonsen, *Soc.* **1929**, 1075).
„ 996 „ 10—7 v. u. Zur Struktur der als 1.2.3.6-Tetramethyl-4.5-dicyan-$\Delta^{3.5}$-dihydrophthalsäure formulierten Verbindung vgl. H **21**, 166.
„ 996 „ 4—1 v. u. Zur Struktur der als 3.6-Dimethyl-1.2-diäthyl-4.5-dicyan-$\Delta^{3.5}$-dihydrophthalsäure formulierten Verbindung vgl. H **21**, 167.
„ 997 „ 3—6 v. o. Zur Struktur der als 3.6-Dimethyl-1.2-dipropyl-4.5-dicyan-$\Delta^{3.5}$-dihydrophthalsäure formulierten Verbindung vgl. H **21**, 168.

Ergänzungswerk II Band 9.

Seite 77, Tabelle 1. Die Eutektika im System mit p-Toluidin enthalten nicht 28 und ca. 56 Gew.-%, sondern 28 und ca. 54 Mol-% Benzoesäure.
„ 437 Zeile 3 und 20 v. o. statt „$C_{11}H_{10}O_3N$" lies „$C_{11}H_{10}O_2 + NO_2$".
„ 449 „ 17 v. o. statt „60 Gew.-%" lies „40 Gew.-%".
„ 463 „ 19—21 v. o. statt „$[M]_D^{20}$: -323^0.... B., R., Sp." lies „$[M]_D^{20}$: -201^0 (Benzol; c = 5)."
„ 690 „ 29 v. u. statt „*B.* **54**, 15" lies „*B.* **57**, 15".

Ergänzungswerk I Band 11/12.

Seite 287 Zeile 20 v. o. statt „2 Atome" lies „4 Atome".
„ 357 „ 17 v. u. statt „6-Chlor-3-nitro-acetanilid" lies „6-Chlor-2-nitro-acetanilid".

Hauptwerk Band 17.

Seite 327, 4. Zeile der Anm. 1 statt „*B.* **64**, 67, 934" lies „*B.* **64**, 67, 943".

Hauptwerk Band 28 (General-Sachregister).

Seite 214, 2. Spalte, Zeile 1 v. o. statt „Benzamidsulfimdithiocarbamidsaures" lies „Benzamidsulfimdithiocarbonsaures".
„ 388, 2. „ „ 20 v. o. statt „Brommethylbenzol-" lies „Brommethyl-".
„ 475, 1. „ „ 4 v. u. statt „**23**, 336" lies „**9**, 336".
„ 794, 1. „ „ 27 v. u. statt „Dinitro-stilben" lies „Dinitromethyl-stilben".
„ 951, 2. „ „ 17 v. o. statt „**9**, 612" lies „**10**, 612".
„ 998, 2. „ Die in Zeile 4—5, 6, 9, 10, 12, 13 und 15 v. o. angegebenen Seitenzahlen sind in Klammern zu setzen.
„ 1186, 2. „ Zeile 6 v. o. statt „**9** (538)" lies „**9**, 538".

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg


सत्यमेव जयते